

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**  
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Mit einer Tafel



**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 20. Dezember 1928

## Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
FRITZ HOERMANN: Beitrag zur Kenntnis der Molybdate und Wolframate. Die binären Systeme: $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ , $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ , $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ , $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ , $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ , $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ , $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ , $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4$ . Mit 23 Figuren im Text und auf einer Tafel. (4. Oktober 1928.)	145
HEINRICH MENZEL und CURT GÄBLER: Über Verbindungen von Alkaliphosphaten mit Wasserstoffperoxyd. Mit 6 Figuren im Text. (9. Oktober 1928.)	187
SVED HUSAIN: Das Verhalten von Wasserstoffperoxyd in wäßrigen Alkaliphosphatlösungen. Mit 4 Figuren im Text. (9. Oktober 1928.)	215
IWAN BOLIN: Stabilitätsmaxima einiger organischer Stoffe. II. Mit 10 Figuren im Text. (27. September 1928.)	227
C. TUBANDT, HERM. REINHOLD und WILH. JOST: Diffusion in kristallisierten Verbindungen. (10. Oktober 1928.)	253
ALFRED BENRATH: Untersuchungen über die Beständigkeit komplexer Kobalt- und Chromsalze als Bodenkörper. I. (9. Oktober 1928.)	286
D. STRÖMHOLM: Über einige Regelmäßigkeiten in der Tabelle der Elemente. (9. Oktober 1928.)	303
GUSTAV F. HÜTTIG und ROBERT JUZA: Über die Erniedrigung des Dampfdruckes von flüssigem Argon durch aktive Stoffe. Mit 3 Figuren im Text. (9. Oktober 1928.)	313
M. BOBTELSKY und D. KAPLAN: Über den Einfluß konzentrierter Elektrolyte auf den Ablauf chemischer Prozesse. Versuche mit Kaliumpermanganat. Mit 2 Diagrammen im Text. (10. August 1928.)	323
A. GALECKI und R. SPYCHALSKI: Studien am Silberkeimsol und seinen Derivaten. I. Einleitende Versuche zur Lichtwirkung auf diese Sole. (24. September 1928.)	337
Berichtigung	344

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

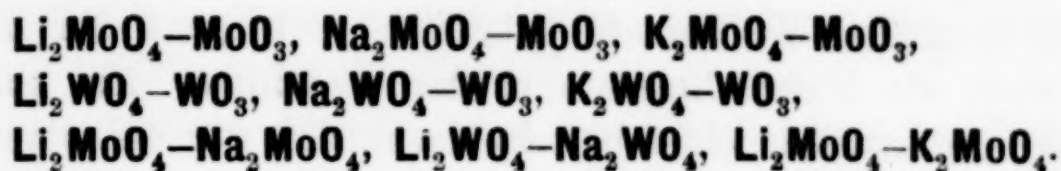
- R. LORENZ und M. HERING: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 14. Verschiebungen des Schmelzgleichgewichts  $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$  durch Zusätze der beiden Phasen gleichzeitig. (26. Oktober 1928.)
- A. SIMON und R. GLAUNER: Beiträge zur Kenntnis des komplex-chemischen Verhaltens des Lithiums. I. Mitteilung. Die Systeme Lithium-Halogenid, Mono-Di- und Trimethylamin. (30. Oktober 1928.)
- A. KUSSMANN und B. SCHARNOW: Über Härte und magnetische Eigenschaften von Eisen-Kupfer-Legierungen und ihre Beziehungen zum Zustandsdiagramm. (29. Oktober 1928.)
- R. SCHENCK und H. KLAS: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. VII. Kobalt unter einer Methan-Wasserstoffatmosphäre (Mischkristallgebiet). (31. Oktober 1928.)
- R. SCHENCK und E. RAUB: Gleichgewichtsstudien an den Systemen CO-S-O und Ni-S-O. (31. Oktober 1928.)
- W. EITEL und B. LANGE: Lösungen von Metallen in Salzschnmelzen. (20. Okt. 1928.)
- F. SIMON und G. GLATZEL: Bemerkungen zur Schmelzdruckkurve. (15. Okt. 1928.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



## Beitrag zur Kenntnis der Molybdate und Wolframate.

Die binären Systeme:



Von FRITZ HOERMANN.

Mit 23 Figuren im Text und auf einer Tafel.

Die Molybdän- und Wolframsäure nehmen infolge ihrer starken Neigung zur Autokomplexbildung und ihrer Vielseitigkeit der Salzbildung in der anorganischen Chemie eine besondere Stellung ein. Die neutralen Salze spielen im Gegensatz zu den Salzen anderer Elemente der sechsten Gruppe des periodischen Systems eine untergeordnete Rolle. Saure Salze, wie sie z. B. bei Verbindungen der Schwefelsäure bekannt sind, existieren nicht, und an ihre Stelle treten die für die Molybdän- und Wolframsäure charakteristischen Salze der Isopolysäuren.

Häufiger als die Molybdate waren die Salze der Wolframsäure Gegenstand wissenschaftlicher Forschung. Für diese schlug LAURENT<sup>1)</sup> die bekannte Einteilung, entsprechend dem Gehalt an Wolframsäure, vor. Er unterschied normale Wolframate ( $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{aq}$ ), Di- ( $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$ ), Para- ( $3\text{R}_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$  oder  $5\text{R}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$ ), Tri- ( $\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$ ), Meta- ( $\text{R}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$  und  $\text{R}_2\text{O} \cdot 8\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$ ), ferner 10- und 16-Wolframate ( $\text{R}_2\text{O} \cdot 10\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$  bzw.  $\text{R}_2\text{O} \cdot 16\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$ ). Ganz im Einklang damit übertrug dann später ULLIK<sup>2)</sup> diese Nomenklatur, gestützt auf die Ergebnisse seiner ausgedehnten Arbeit, auf die Molybdate. Neuere Untersuchungen bei den Wolframat-er- gaben jedoch, daß eine Zusammenfassung zu zwei Hauptgruppen zulässig ist und zwar auf Grund der aus Lösungen der betreffenden Salze in Freiheit setzbaren Säuren. Aus den wäßrigen Lösungen der neutralen, Di-, Para- und Triwolframate fallen Säuren die bekannte

<sup>1)</sup> LAURENT, Compt. rend. 25 (1847), 538.

<sup>2)</sup> ULLIK, Ann. chim. 144 (1867), 204, 320.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 177.

gelbe Wolframsäure, während aus Lösungen der Metawolframate die Metawolframsäure in Freiheit gesetzt wird, die vollkommen in Lösung bleibt, aber aus dieser durch Ausschütteln mit Äther erhalten werden kann. Sie ist auffallend beständig und kristallisiert gut als  $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Man unterscheidet also nur noch die normalen Wolframate (neutrale, Di-, Para- und Triwolframate) von den Metawolframat $\ddot{\text{e}}$ n ( $\text{R}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$  und  $\text{R}_2\text{O} \cdot 8\text{WO}_3$ ).

Die normalen Wolframate entstehen vorwiegend bei Zimmertemperatur, die Metawolframate in der Siedehitze. Ein charakteristischer Unterschied beider besteht darin, daß nur die ersteren die optische Drehung organischer Säuren, z. B. der Weinsäure, verändern, während die Metawolframate ohne Einfluß auf diese sind.

Über Molybdate liegen ältere, größere Arbeiten vor von SVANBERG und STRUVE<sup>1)</sup>, ZENKER<sup>2)</sup>, DELAFONTAINE<sup>3)</sup>. Besonders ULLIK<sup>4)</sup> erkannte die Haupteigenschaften der Molybdate. Weitere Beiträge lieferten TERWELP<sup>5)</sup> und WEMPE<sup>6)</sup>, doch vor allem ROSENHEIM und FELIX<sup>7)</sup> verdanken wir unsere heutige Auffassung der Konstitution der Molybdate. Ergebnisreiche Arbeiten über Wolframate stammen von MARIGNAC<sup>8)</sup>, SCHEIBLER<sup>9)</sup> und RICHE.<sup>10)</sup>

Die Molybdate ähneln in vielen Eigenschaften den Wolframat $\ddot{\text{e}}$ n, so daß eine entsprechende Gliederung in zwei Hauptgruppen nahe liegt. Die wasserhaltigen Trimolybdate haben jedoch scheinbar bedeutend größere Bildungsmöglichkeiten als die Triwolframate. Man erhält sie z. B. leicht durch Zusatz von  $\text{MoO}_3$  zu Alkalihydroxyd bis zur Sättigung, wobei stets vier Moleküle in Lösung gehen, aber Trimolybdat auskristallisiert. Paramolybdate zersetzen sich in konzentrierter Lösung unter Abscheidung des Trimolybdat $\ddot{\text{e}}$ s. Schon ULLIK beschreibt die Trimolybdate als die beständigsten Verbindungen unter den sauren Molybdaten und weist auf ihre charakteristischen Eigenschaften hin. Alle bilden weiße, blumenkohlartige

<sup>1)</sup> SVANBERG und STRUVE, Journ. prakt. Chem. **44** (1848), 257.

<sup>2)</sup> ZENKER, Journ. prakt. Chem. **58** (1853), 486.

<sup>3)</sup> DELAFONTAINE, Journ. prakt. Chem. **95** (1856), 136.

<sup>4)</sup> ULLIK, Ann. chim. **144** (1867), 204, 320.

<sup>5)</sup> TERWELP, Dissert. Berlin 1903.

<sup>6)</sup> WEMPE, Z. anorg. Chem. **78** (1912), 298.

<sup>7)</sup> ROSENHEIM und FELIX, Z. anorg. Chem. **79** (1913), 292.

<sup>8)</sup> MARIGNAC, Compt. rend. **55** (1862), 888.

<sup>9)</sup> SCHEIBLER, Journ. prakt. Chem. **80** (1860), 204; **83** (1861), 273.

<sup>10)</sup> RICHE, Ann. Chim. Phys. [3] **50** (1857), 5.



Massen, die sich in kaltem Wasser schwer, in heißem dagegen sehr leicht lösen. Als charakteristische Unterscheidungsreaktion der Tri- und Tetramolybdate ist die Färbung der Lösungen beider Salze durch Zusatz von Kaliumferrocyanid zu nennen (ULLIK). Trimolybdatlösungen werden hellrot (nach längerem Stehen schmutziggrün), Tetramolybdate dagegen rotbraun gefärbt. Von gänzlich anderem Charakter sind die Paramolybdate und Parawolframate. Sie besitzen in Lösung einen ziemlich großen Gleichgewichtsbezirk, sind jedoch sehr empfindlich gegen hydrolytische Einflüsse. Bei ihrer Entwässerung zerfällt auch ihr Molekül.

Unsere heutige Ansicht über die Konstitution der Molybdate und Wolframate resultiert ausschließlich aus Untersuchungen der Kristallisationsprodukte wäßriger Lösungen. Arbeiten über das Verhalten der geschmolzenen Salze liegen nur in geringem Umfange vor. Das binäre System  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$  wurde von PARRAVANO<sup>1)</sup> untersucht und neuerdings von VAN LIEMPT<sup>2)</sup> nachgeprüft, der auch teilweise die Systeme  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$  und  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$  untersuchte. Diese Arbeit VAN LIEMPT's diente aber nach seiner eigenen Angabe rein technischen Zwecken und lieferte wohl aus diesem Grunde ein nicht vollkommen erschöpftes Material. Die Systeme blieben gerade im Existenzgebiet der sauren Wolframate, d. h. bei Schmelzen, die mehr als 2,5 Mol  $\text{WO}_3$  auf ein Mol Alkalioxyd enthielten, unerforscht. Von den Molybdaten ist nur das System  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$  von GROSCHUFF<sup>3)</sup> veröffentlicht worden. Auch hier lieferte die thermische Analyse eine Schmelzkurve, die ebenfalls noch Unklarheiten im Bereich der sauren Molybdate zeigt und bedarf daher einer kritischen Beleuchtung.

Daß die Ergebnisse der Untersuchungen der aus wäßriger Lösung erhaltenen Verbindungen keinen Schluß auf Zustände innerhalb der Schmelze, noch weniger Verallgemeinerungen zulassen, ist selbstverständlich. Hierüber Aufklärung zu bringen, gab Veranlassung zur vorliegenden Arbeit.

Die Ausführung der Schmelzarbeiten erfolgte in einem Platindrahtwiderstandsofen, der in der oft beschriebenen Art konstruiert war. Als Schmelzgefäß diente ein Platintiegel. Zur einwandfreien Durchmischung der Schmelze wurde der von R. NACKEN<sup>4)</sup> kon-

<sup>1)</sup> PARRAVANO, Gazz. chim. ital. **39** (1909), II, 55.

<sup>2)</sup> VAN LIEMPT, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 285.

<sup>3)</sup> GROSCHUFF, Z. anorg. Chem. **58** (1908), 113.

<sup>4)</sup> R. NACKEN, Centralblatt f. Min. **14** (1910), 455.

struierte Rührapparat benutzt. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Platin-Platin-Rhodiumthermoelementes, welches ungeschützt in die Schmelze tauchte.

Zur thermischen Analyse der Molybdate wurden jeweils 6 g der wasserfreien, stets vorher längere Zeit im Schmelzfluß gehaltenen Salze eingewogen, während von den Wolframaten je 9 g verwendet wurden. Diese Mengen waren ausreichend, um die thermischen Effekte auf den Abkühlungs- bzw. Erhitzungskurven deutlich zu erkennen. Selbst die von einigen Forschern wegen der geringen auftretenden Wärmetönung übersehenen Umwandlungspunkte waren gut zu beobachten. Eine weitere Kontrolle der durch die thermische Analyse gefundenen Werte konnte häufig durch die optische Beobachtung beim Erhitzen der Substanzen in einem kleinen Mikroskopfenster geliefert werden, wozu auch oft Dünnschliffe, die von den Schmelzkuchen hergestellt wurden, Verwendung fanden.

Als Ausgangsstoffe dienten die einfachen Alkalimolybdate bzw. Alkaliwolframate, die teils von DE HAËN und KAHLBAUM bezogen, teils selbst hergestellt wurden. Ihre Prüfung auf Reinheit erfolgte nach den üblichen Analysenmethoden. Fällung der Molybdate durch Schwefelwasserstoff, Abrösten des Sulfids und Wägung des Oxyds. Die Analyse der Wolframate erfolgte durch Bestimmung der durch Säuren ausgefällten Wolframsäure. Konstantes Schmelzen und Vergleich der hierfür ermittelten Schmelztemperatur gab ferner meist schon einen Hinweis auf die Reinheit der Substanz.

### Ausgangsstoffe.

Lithiummolybdat und -wolframat sind wahrscheinlich isomorph. Beide Salze kristallisieren wasserfrei aus wäßriger Lösung und auch aus der Schmelze trigonal, vermutlich trigonal-rhomboedrisch.

Läßt man einige Tropfen der wäßrigen Lösungen beider Salze auf verschiedenen Objektträgern verdunsten, so beobachtet man bei beginnender Kristallisation zunächst oft linsenförmige Abscheidungen, die sich bei weiterem Verdunsten des Lösungsmittels zu gut ausgebildeten Kristallen entwickeln. Man erkennt lange, schwach doppelbrechende Prismen. Die Endflächen sind stets gleichartig verzerrt, und hieraus lassen sich wohl auch die Fehlschlüsse anderer Forscher über die Kristallgestalt dieser Salze erklären. So nehmen EPHRAIM und BRAND<sup>1)</sup> an, daß Lithiummolybdat monoklin, anderer-

<sup>1)</sup> EPHRAIM und BRAND, Z. anorg. Chem. 64 (1909), 258.



seits GMELIN und ANTHON, daß Lithiumwolframat rhombisch kristallisiert. Wie die Fig. 1 und 2 (Tafel 1) zeigen, kann man die Kristalle bei oberflächlicher Betrachtung leicht für monoklin oder vielleicht auch für rhombisch halten.

Die Dünnschliffe beider Salze sind auch in größerer Dicke klar und durchsichtig, und man erkennt selbst mit bloßem Auge die Abscheidung großer Kristalle. Die Doppelbrechung ist gering. Auffallend ist eine für beide Salze charakteristische, von einer bestimmten Dicke an auftretende und dann von der Zunahme derselben nur wenig abhängige, strohgelbe Polarisationsfarbe, die auch größeren, aus wäßriger Lösung gewonnenen Kristallen eigentümlich ist. Eine entsprechende Feststellung wurde auch bei dem normalen wasserhaltigen Molybdat und Wolframat des Natriums gemacht. Die Polarisationsfarbe ist dort intensiv blau.

Verschiedentlich konnte innerhalb des Schmelzkuchens, besonders bei Lithiumwolframat, in Hohlräumen die Ausscheidung gut ausgebildeter, oft bis 5 mm großer Kristallindividuen beobachtet werden, die auch die Ausführung einer Messung mit Hilfe des Reflexionsgoniometers ermöglichten. Obwohl der zur Messung benutzte Kristall nur etwa 4 mm maß, sind die gefundenen Werte doch brauchbar, um die Zugehörigkeit zur Symmetrieklasse zu bestimmen. An Formen wurde beobachtet: ein hexagonales Prisma  $\{11\bar{2}0\}$  und zwei Rhomboeder  $\{10\bar{1}1\}$  und  $\{10\bar{1}2\}$ . Die Flächen von  $\{10\bar{1}2\}$  sind meist bedeutend größer ausgebildet als die des spitzeren Rhomboeders  $\{10\bar{1}1\}$ , und daher kommt der Messung der Winkel des ersteren eine größere Genauigkeit zu. Der Neigungswinkel von  $\{10\bar{1}2\}$  beträgt  $58^{\circ} 30'$ , und das Achsenverhältnis von  $\{10\bar{1}2\}$  berechnet sich hieraus zu:  $a:c = 1:0,5307$ .

Lithiumwolframat und -molybdat gehören ohne Zweifel der trigonalen Symmetrieklasse an. Eine genauere Klassifizierung war jedoch nicht möglich, da an dem zur Messung verwendeten Kristall die entsprechenden Gegenflächen nicht ausgebildet waren, denn dieser wurde aus dem Innern des Schmelzkuchens herausgebrochen, wobei er parallel zur Basisfläche spaltete.

Lithiummolybdat kristallisiert nach EPHRAIM und BRAND<sup>1)</sup> aus wäßriger Lösung wasserfrei. Auch meine Analysen ergaben, daß sowohl das selbst angefertigte Präparat, dargestellt durch Zusammenschmelzen von 1 Mol  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1 Mol  $\text{MoO}_3$ , Auflösen des Schmelz-

<sup>1)</sup> EPHRAIM und BRAND, Z. anorg. Chem. 64 (1909), 258.

kuchens in Wasser und Kristallisation, als auch das von DE HAËN gelieferte, als praktisch wasserfrei zu bezeichnen sind.

Nach BRAND's<sup>1)</sup> Angaben soll das Salz beachtenswert hygroskopisch sein, doch ist dies nach meiner Beobachtung nicht der Fall. Das feingepulverte Salz blieb selbst nach stundenlangem Stehen an der Zimmerluft noch vollkommen trocken.

Nach RAMMELSBERG<sup>2)</sup> existiert ein Hydrat  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot \frac{2}{5}\text{H}_2\text{O}$ . Auch ROSENHEIM<sup>3)</sup> beschreibt ein Hydrat  $4\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und das entsprechende  $4\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Darstellung erfolgte durch Kochen einer Suspension von 1 Mol  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1 Mol  $\text{MoO}_3$ . Vielleicht bildet sich bei dieser Darstellung tatsächlich ein Hydrat, doch möglicherweise handelt es sich hierbei auch um eingeschlossene Mutterlauge. Das mir zur Verfügung stehende Salz verlor beim Entwässern 0,46%  $\text{H}_2\text{O}$ , während es, um der Formel  $4\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  7,2% und  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot \frac{2}{5}\text{H}_2\text{O}$  zu genügen, 4% Wasser enthalten müßte. Für die Annahme, daß das von mir gewonnene Salz wasserfrei kristallisiert, spricht auch die Übereinstimmung der Kristallform des geschmolzenen mit dem aus wäßriger Lösung gewonnenen Salzes.

Angaben über den Schmelzpunkt von  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  sind in der Literatur nicht vorhanden. Es wurde von mir eine Schmelztemperatur von 705° ermittelt. Der Schmelzpunkt von  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  liegt nach VAN LIEMPT bei 742°. Ich fand hierfür die gleiche Temperatur. Polymorphe Umwandlungen wurden bei  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  weder von VAN LIEMPT noch von mir beobachtet, und auch  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  scheint keine zu besitzen. Auch optisch tritt keine Änderung der Doppelbrechung auf.

$\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  sind wasserfrei durch Zusammenschmelzen von 1 Mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit 1 Mol  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{WO}_3$  oder durch völliges Entwässern der Hydrate bei 100° zu erhalten. Die Salze zeigen ausgeprägte Polymorphie. Aus Lösungen der wasserfreien Salze kristallisieren zwischen 10° und 100° nach FUNK<sup>4)</sup> die Dihydrate. Diese sind isomorph und kristallisieren beide rhombisch-bipyramidal. Außer diesen Hydraten existieren noch  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und auch das entsprechende Wolframat, die aber nur unterhalb 11° bzw. 6° beständig sind und sich oberhalb dieser Temperaturen in die Dihydrate verwandeln.

<sup>1)</sup> EPHRAIM u. BRAND, Z. anorg. Chem. **64** (1909), 258.

<sup>2)</sup> RAMMELSBERG, Pogg. Ann. **128** (1866), 311.

<sup>3)</sup> ROSENHEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. **120** (1922), 103.

<sup>4)</sup> FUNK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33** (1900), 3698.

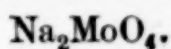


Über die Kristallform von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{aq}$  findet man in der Literatur wenig eindeutige Angaben. SVANBERG und STRUVE beschreiben es als in spitzen Rhomboedern kristallisierend, während es sonst durchweg in perlgänzenden Schüppchen erhalten wurde. DELAFONTAINE<sup>1)</sup> berichtet auch von rhombischen und rechtwinkligen Plättchen.

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{aq}$  kristallisiert nach MARIGNAC<sup>2)</sup> in dünnen, perlgänzenden, rhombisch-bipyramidalen Täfelchen. Er bestimmte das Achsenverhältnis zu: 0,8002 : 1 : 0,6470. Die von mir aus wäßriger Lösung gewonnenen Salze kristallisierten stets in sehr gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei beiden Verbindungen oft die Bipyramide erkennen ließen, Fig. 3 (Tafel 1). Die Kristalle waren jedoch nie groß genug, um eine Messung mit Hilfe des Reflexionsgoniometers zu erlauben, dagegen konnten die Flächenwinkel des rhombischen Prismas gemessen werden. Auffallend ist die Übereinstimmung dieser Winkel bei beiden Salzen. Für den stumpfen Winkel ergab sich ein Wert von  $102^\circ 25'$ . Die Auslöschung ist symmetrisch. Die von DELAFONTAINE beschriebenen rechtwinkligen Plättchen wurden auch von mir, wie später<sup>3)</sup> mitgeteilt werden wird, beobachtet. Diese kristallisieren jedoch nie aus Lösungen der reinen Salze, sondern scheinbar nur in Gegenwart von Lösungsgenossen.

In den beiden folgenden Tabellen, die zum Teil aus ABEGG's Handbuch der anorg. Chem.<sup>4)</sup> entnommen sind, sind die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Schmelz- und Umwandlungstemperaturen zusammengestellt.

Tabelle 1.



Schmelzpunkt °C	Umwandlungen			Autor	Methode
692	620—605°	—	410—380°	HÜTTNER u. TAMMANN	Abkühlung
692	619	587	421	BOEKE	"
686	609	575	408	GROSCHUFF	"
685	626	580	397	v. KLOOSTER	"
687	640	592	445	"	Erhitzung
688	616	580	440	AMADORI	Abkühlung
687	621	580	423	eigene Bestimmung	Abkühlung

<sup>1)</sup> DELAFONTAINE, Journ. prakt. Chem. 95 (1865), 136.

<sup>2)</sup> MARIGNAC, Compt. rend. 55 (1862), 888.

<sup>3)</sup> Seite 180.

<sup>4)</sup> ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. IV, S. 595 u. 802.

Tabelle 2.  
 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

Schmelzpunkt °C	Umwandlungen		Autor	Methode
698	—	570°	HÜTTNER u. TAMMANN	Abkühlung
698	588°	564	BOEKE	„
698	585	568	PARRAVANO	„
700	589	572	v. KLOOSTER	„
694	591	587	v. KLOOSTER u. GERMS	Erhitzung
705	588	577	v. LIEMPT	Abkühlung
700	590	583	eigene Bestimmung	Abkühlung

Bei der Aufnahme der Abkühlungskurven zeigen sich häufig von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängige Unterkühlungen. Der dritte Umwandlungspunkt des  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  bei 444° wird nach AMADORI durch einen geringen Gehalt an Sulfat bis auf 254° herabgedrückt, liegt aber beim Erhitzen trotzdem bei 444°. Ich fand bei der Aufnahme der Abkühlungskurve eine Temperatur von 423°, bei der Erhitzung lag die Umwandlung nur wenige Grad höher. Dieser Umwandlungspunkt, der thermisch ausgezeichnet wahrzunehmen ist, ist optisch kaum, während die beiden anderen Umwandlungen verbunden mit relativ geringer Wärmetönung, optisch sehr gut erkennbar sind.

Für  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{K}_2\text{WO}_4$  gelten zur Darstellung die üblichen Verfahren zur Gewinnung der einfachen, normalen Salze, doch scheint die Bildung saurer Salze nur durch einen Überschuß an Alkali vermeidbar zu sein. In Tabelle 3 und 4 sind wieder die in der Literatur vorhandenen Werte über Schmelz- und Umwandlungstemperaturen eingetragen.

Tabelle 3.  
 $\text{K}_2\text{MoO}_4$ .

Schmelz- punkt ° C	Umwandlungen			Autor	Methode
926	—	—	200°	HÜTTNER u. TAMMANN AMADORI v. KLOOSTER	Abkühlung
926	475°	—	—		„
919	479	454°	327		Erhitzung
926	480	458	323	eigene Bestimmung	Abkühlung

Tabelle 4.  
 $\text{K}_2\text{WO}_4$ .

Schmelzpunkt °C	Umwandlungen	Autor	Methode
926	300—200°	HÜTTNER u. TAMMANN	Abkühlung
894	575	AMADORI	„
921	388	v. KLOOSTER	Erhitzung
933	351—358	v. LIEMPT	Abkühlung
921	338	eigene Bestimmung	Abkühlung



Für den Schmelzpunkt von Kaliummolybdat ermittelte ich eine Temperatur von  $926^{\circ}$ ; ferner treten Umwandlungen auf bei  $480^{\circ}$ ,  $458^{\circ}$  und  $323^{\circ}$ . Die letzte Umwandlung bei  $323^{\circ}$  konnte auch beim Abkühlen stets bei der gleichen Temperatur beobachtet werden; die damit verbundene Wärmetönung war jedoch äußerst gering, und hierin liegt der Grund, daß sie, wie auch die anderen, von verschiedenen Forschern übersehen wurde. Das mir zur Verfügung stehende Kaliumwolframat schmolz bei  $921^{\circ}$  und zeigte eine Umwandlung bei  $338^{\circ}$ . Dieses Präparat war offensichtlich nicht von gleicher Reinheit wie das von VAN LIEMPT benutzte. Es enthielt jedoch nur einen geringen Überschuß an Alkali. Die von mir bestimmte Schmelztemperatur stimmt mit der von VAN KLOOSTER ermittelten überein. Der Umwandlungspunkt zeigt mit der von VAN LIEMPT gemachten Angabe bessere Übereinstimmung. Man darf wohl die Werte VAN LIEMPT's als richtig bezeichnen.

Molybdän- und Wolframsäure können durch Erhitzen bis zur Nähe des Schmelzpunktes kristallisiert erhalten werden. Man erhält farblose, dünne, stark doppelbrechende Tafeln, die in ihrer Kristallform nach NORDENSKJÖLD<sup>1)</sup> dem rhombischen System angehören.

$\text{MoO}_3$ . Das von mir benutzte amorphe Produkt (von DE HAËN) hatte einen Schmelzpunkt bei  $795^{\circ}$ , der mit dem von GROSCHUFF<sup>2)</sup> angegebenen Wert übereinstimmt. CARNELLEY<sup>3)</sup> hat kalorimetrisch eine Temperatur von  $759 \pm 2^{\circ}$  ermittelt, doch ist dieser Wert ohne Zweifel zu niedrig.

$\text{WO}_3$ . Der Schmelzpunkt von  $\text{WO}_3$  ist noch nicht genau bestimmt. Nach RICHE<sup>4)</sup> liegt er zwischen  $1300^{\circ}$  und  $1400^{\circ}$ , nach F. M. JAEGER und H. GERMS<sup>5)</sup> ist der wahrscheinlichste Wert  $1473^{\circ}$ . Die Schmelzwärme ist bei  $\text{WO}_3$  geringer als bei  $\text{MoO}_3$ . Die Flüchtigkeit ist bei beiden erheblich und nach F. M. JAEGER<sup>5)</sup> bei  $\text{WO}_3$  so groß, daß bei  $1200^{\circ}$  innerhalb von 10 Minuten bereits 35% sublimieren. Das Sublimat beider Säuren setzt sich an kälteren Stellen in langen, farblosen Plättchen ab, die ausgezeichnet spaltbar sind und starke Doppelbrechung besitzen. Sie gehören auch nach meiner Feststellung dem rhombischen System an.

<sup>1)</sup> NORDENSKJÖLD, Pogg. Ann. **112** (1861), 160.

<sup>2)</sup> GROSCHUFF, Z. anorg. Chem. **58** (1908), 113.

<sup>3)</sup> CARNELLEY, Journ. Chem. Soc. **33** (1878), 273.

<sup>4)</sup> RICHE, Ann. Chim. Phys. [3] **50** (1857), 5.

<sup>5)</sup> F. M. JAEGER und H. GERMS, Z. anorg. u. allg. Chem. **119** (1921), 145.

# Thermische Analysen.

## Das binäre System $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{MoO}_3$ .

Molybdänsäure löst sich in geschmolzenem Lithiummolybdat auf, dessen Schmelzpunkt durch Zusatz von  $\text{MoO}_3$  erniedrigt wird. Bei einem Gehalt der Schmelze an 53%  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  und 47%  $\text{MoO}_3$  ist die Zusammensetzung des Eutektikums *E* erreicht. Die Schmelztemperatur des Eutektikums liegt bei 529°. Der Verlauf der Schmelzkurve zeigt bei einem höheren Gehalt an  $\text{MoO}_3$  zunächst deutlich das Auftreten zweier inkongruent schmelzender Verbindungen, Lithiumtrimolybdat  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$  und -tetramolybdat  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ . Wie aber später berichtet werden wird, bildet sich auch sicher das Dimolybdat.

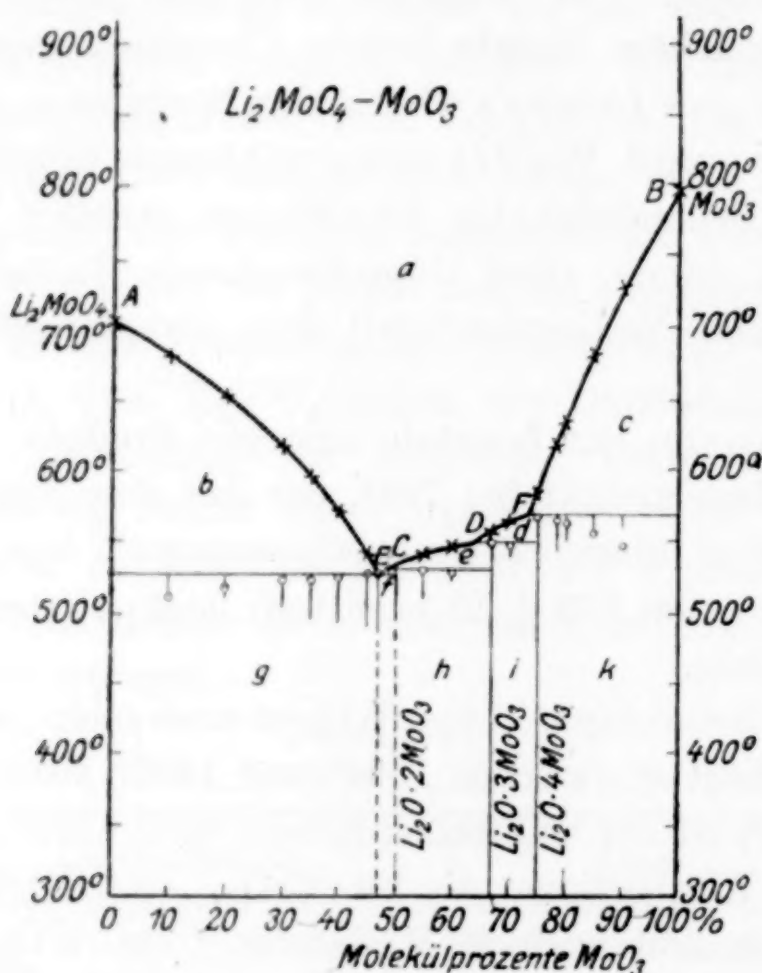


Fig. 4.

Lithiumtrimolybdat schmilzt bei 549° unter Zersetzung und Bildung des bei 568° schmelzenden Tetramolybdat. Bei dieser Temperatur tritt auch dessen Zersetzung ein, und neben Schmelze ist nur noch  $\text{MoO}_3$  als feste Phase vorhanden bis zu Temperaturen, die bei Schmelzen zwischen 75% und 100%  $\text{MoO}_3$  durch das Kurvenstück *FB* angegeben werden.

Auf den Abkühlungskurven ist der Beginn der Kristallisation bei kräftigem Rühren und Impfen immer gut zu erkennen, und es



Tabelle 5.  
Lithiummolybdat-Molybdänsäure.

Gehalt an $\text{MoO}_3$ in %	Beginn der Krist.	Eutekt. Krist.		Bildung von $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$		Bildung von $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$	
		Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.
0	705	—	—	—	—	—	—
10	680	511	65	—	—	—	—
20	652	517	130	—	—	—	—
30	616	523	180	—	—	—	—
35	595	525	185	—	—	—	—
40	570	526	230	—	—	—	—
45	541	529	245	—	—	—	—
47	529	529	255	—	—	—	—
50	533	529	210	—	—	—	—
55	541	532	130	—	—	—	—
60	546	530	undeutl.	—	—	—	—
65	551	—	—	549	—	—	—
67	558	—	—	548	110	—	—
70	563	—	—	546	60	—	—
73	568	—	—	undeutl.	—	—	—
75	584	—	—	—	—	568	180
77	615	—	—	—	—	566	150
80	632	—	—	—	—	562	125
85	682	—	—	—	—	553	100
90	732	—	—	—	—	548	55
100	795	—	—	—	—	—	—

zeigten sich nur geringe Unterkühlungen, während diese bei der Umsetzung der bereits ausgeschiedenen festen Phasen mit der Schmelze auch in den folgenden Systemen unvermeidlich sind. Die nach vollkommenem Erstarren aufgenommenen Erhitzungskurven lieferten jedoch in allen Fällen die richtige, zu erwartende Temperatur, so daß diese Klarheit über die tatsächliche Lage brachten.

Von sämtlichen Schmelzkuchen wurden Dünnschliffe hergestellt. Fig. 5 zeigt die photographische Aufnahme eines solchen von der Zusammensetzung 60%  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  bis 40%  $\text{MoO}_3$  in gewöhnlichem Licht. Man erkennt das primär abgeschiedene Lithiummolybdat an seiner gut ausgebildeten Kristallform. Bei Schnitten senkrecht zur kristallographischen Hauptachse sieht man deutlich den optisch isotropen, sechseitigen Querschnitt des hexagonalen Prismas. Zur weiteren leichten Erkennung diene die bereits früher erwähnte strohgelbe Polarisationsfarbe. Der Schliff der Zusammensetzung des Eutektikums läßt dieses einwandfrei erkennen, schwieriger jedoch ist die Deutung der Schliffe der Schmelzkuchen aus dem Existenzgebiet des Tri- und Tetramolybdats. Das Trimolybdat scheidet sich prismatisch ab, doch kann man über die eigentliche Kristallform

nichts aussagen. Es ist stark doppelbrechend und zeigt hohe Lichtbrechung (über 1,74 des Methylenjodids). Diese hohe Lichtbrechung ist auch bei den anderen sauren Molybdaten und Wolframaten der Alkalimetalle zu beobachten.

Die Bildung eines Lithiumdimolybdats ist aus dem Verlauf der Schmelzkurve nicht zu erkennen. Bei einer Schmelze der Zusammensetzung 40%  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -60%  $\text{MoO}_3$  waren jedoch in Hohlräumen des Schmelzkuchens drusenartig angeordnete, wasserhelle, wahrscheinlich rhombische Kristallplatten zu bemerken, die, im Mikroskop untersucht, bei 530° schmolzen, also demnach Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  sein mußten. Die Bildung dieser Verbindung ist aus dem Verlauf der Schmelzkurve wohl aus dem Grunde nicht ersichtlich, weil ihr Schmelzpunkt fast mit dem Schmelzpunkt des Eutektikums zusammenfällt. Bei Konzentrationen zwischen 33% und 50%  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  ist jedoch an den Abkühlungskurven zu erkennen, daß die Temperaturen für die sekundäre Abscheidung etwa 2—3° höher liegen als die Erstarrungstemperatur des eutektischen Gemisches. Die erwähnten Kristalle ließen eine Messung des Prismenwinkels zu. Er beträgt 64° 30'; die Auslöschung ist symmetrisch. Die Kristalle, die also sicher dem rhombischen System angehören, sind stark doppel- und ebenfalls stark lichtbrechend. Polymorphe Umwandlungen konnten optisch nicht festgestellt werden.

Sämtliche Schmelzkuchen wurden in Wasser zu lösen versucht, und zu diesen Lösungen einige Tropfen Kaliumferrocyanidlösung gegeben. Bei einem Gehalt an 75% bis 90%  $\text{MoO}_3$  erfolgte eine tiefrote Färbung, was auf die Anwesenheit von Tetramolybdat schließen läßt, während die Lösungen, die 60% bis 67%  $\text{MoO}_3$  enthielten, eindeutig an der hellroten Farbe das anwesende Trimolybdat verrieten. Lösungen mit einem geringeren Gehalt an  $\text{MoO}_3$  wurden nur durch die Eigenfarbe des zugesetzten Kaliumferrocyanids schwach gelb gefärbt.

#### Das System $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{MoO}_3$ .

Dieses System wurde bereits von GROSCHUFF<sup>1)</sup> untersucht. Er fand als einzige saure Verbindung das Dimolybdat  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$ . Nach meinen Untersuchungsergebnissen des Systems  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{MoO}_3$  lag nun die Vermutung nahe, daß auch beim Natrium Molybdate mit einem höheren Gehalt an  $\text{MoO}_3$  als das Dimolybdat existieren würden, zumal die von GROSCHUFF gelieferte Schmelzkurve gerade

<sup>1)</sup> GROSCHUFF, Z. anorg. Chem. 58 (1908), 113.



im fraglichen Gebiet wenig eindeutig ist, was er durch das Auftreten von Unterkühlungen zu erklären sucht, denn nach seiner Angabe zeigten die mikroskopischen Untersuchungen bei Konzentrationen um 75%  $\text{MoO}_3$  nur die Abscheidung des Dimolybdates neben Molybdänsäure. Es war daher notwendig, das System hauptsächlich in diesem Konzentrationsbereich nochmals sorgfältig nachzuprüfen.

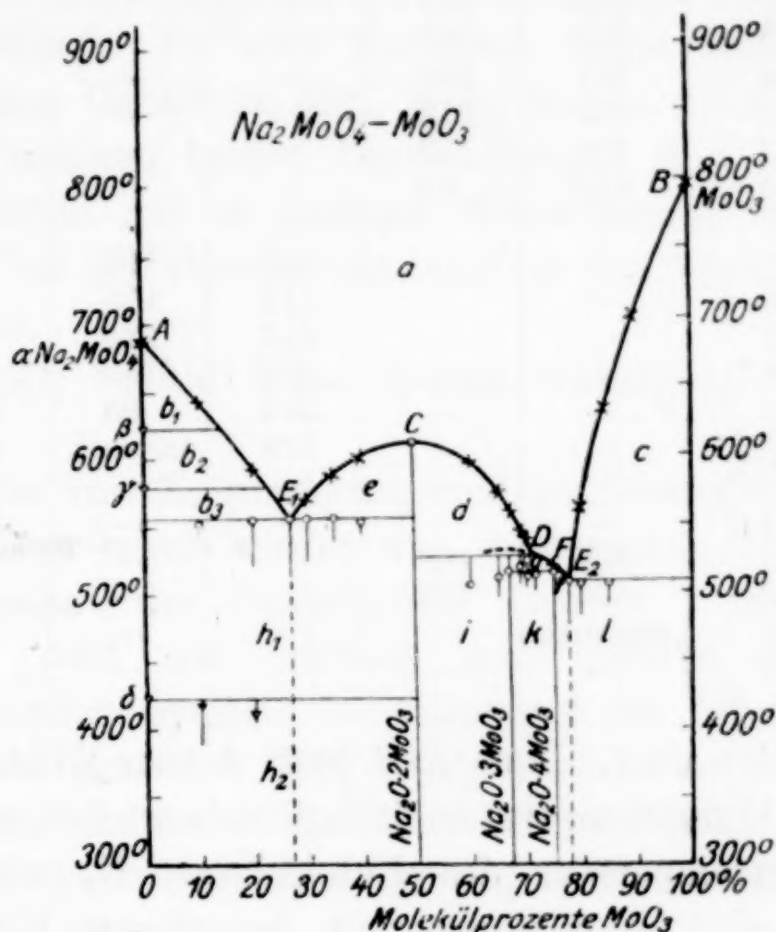


Fig. 6.

Natriummolybdat schmilzt nach GROSCHUFF bei 686°. Für die Erstarrungstemperatur des Eutektikums  $E_1$  findet er 552°, für  $E_2$  499°, und für den Schmelzpunkt von  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  612°. Die von mir gefundenen Werte für den Schmelzpunkt von Natriummolybdat und Natriumdimolybdat stimmen hiermit überein. Für die Erstarrungstemperatur von  $E_1$  (Zusammensetzung 74%  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -26%  $\text{MoO}_3$ ) fand ich 556°, von  $E_2$  (Zusammensetzung 22%  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -78%  $\text{MoO}_3$ ) 507°. Die Temperaturen der primären Ausscheidung konnten durch Impfen bei kräftigem Rühren sehr exakt bestimmt werden, so daß der Verlauf der Schmelzkurve zweifelsfrei festgelegt wurde.

Wie Fig. 6 zeigt, tritt bei *D* ein Knick auf, der auf das Vorhandensein einer Verbindung schließen läßt. Aus der Lage des Punktes *D* kann es sich nur um das Trimolybdat handeln. Größere Schwierigkeiten lagen in der Entscheidung ob auch das Tetra-

Tabelle 6.

## Natriummolybdat-Molybdänsäure.

Gehalt an $\text{MoO}_3$ in %	Beginn der Krist. °C	Eutekt. Kristallisation		Bildung von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$		Bildung von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$	
		Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.
0	687	—	—	—	—	—	—
10	643	552	100	—	—	—	—
20	593	555	205	—	—	—	—
26,5	556	557	245	—	—	—	—
30	570	556	212	—	—	—	—
35	587	556	132	—	—	—	—
40	600	553	85	—	—	—	—
50	612	—	—	—	—	—	—
60	596	—	—	507	105	—	—
65	576	—	—	511	175	—	—
67	562	—	—	515	225	—	—
69	546	—	—	519	140	—	—
70	541	—	—	524	95	512	36
72	530	—	—	528	undeutl.	512	80
75	522	—	—	—	—	515	195
77	514	—	—	—	—	514	—
80	563	507	162	—	—	—	—
85	632	506	102	—	—	—	—
90	700	undeutl.	—	—	—	—	—
100	795	—	—	—	—	—	—

molybdat gebildet wird. Doch darf auch dessen Existenz als sicher gelten. Die Bildungstemperatur drängt sich wieder sehr stark mit der Erstarrungstemperatur des Eutektikums  $E_2$  zusammen, und daher zeigten die Abkühlungskurven bei diesen Konzentrationen einen fast kontinuierlichen Verlauf. Hier konnte nur häufige Wiederholung der Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven Aufschluß bringen. Besonders die letzteren zeigten in allen Fällen ein deutlich schrittweises Ansteigen der Temperaturen. Die Länge der Haltezeiten war aus den aufgetragenen Kurven einigermaßen genau bestimmbar.

Die Herstellung von Dünnschliffen gelang nicht, da der Schmelzkuchen beim Entfernen aus dem Tiegel meist in kleine Kristalle zerfiel. Die Abscheidung von  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  erfolgte oft in gut ausgebildeten rhombisch-prismatischen Kristallen, und zuweilen waren auch die Flächen einer Bipyramide ausgebildet. Natriumdihmolybdat kristallisiert demnach sicher rhombisch-bipyramidal. Die Auslöschung ist gerade, der Prismenwinkel beträgt  $120^\circ 40'$ . Fig. 7, Taf. 1.

Die Schmelzen zwischen 60% und 75%  $\text{MoO}_3$  erstarren sämtlich in radialfaseriger Kristallanordnung. Über die eigentliche Kristallform des Tri- und Tetramolybdates kann nichts ausgesagt werden.



Wahrscheinlich gehören die abgeschiedenen Prismen ebenfalls dem rhombischen System an, so daß man infolge ähnlicher Kristallform wie das Dimolybdat die Verbindungen nur schwer unterscheiden kann. Die Existenz des Tri- und Tetramolybdates gibt sich also nur bei der Aufnahme des Schmelzdiagramms kund.

Von den drei Umwandlungspunkten des Natriummolybdates konnte nur der Umwandlungspunkt bei  $423^{\circ}$  auf Zusatz von  $\text{MoO}_3$  beobachtet werden. Er wird hierdurch kaum erniedrigt, konnte jedoch bei einem Gehalt an 40%  $\text{MoO}_3$  bereits nicht mehr verfolgt werden. Die anderen beiden Umwandlungen sind bei dem reinen Salz bereits schon mit so geringer Wärmetönung verbunden, daß ihr Auftreten bei der thermischen Analyse des Systems nicht mehr zu erkennen ist.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  besitzt keine optisch wahrnehmbaren Umwandlungen.

Die Zugabe von Kaliumferrocyanid zu Lösungen der Schmelzkuchen in Wasser ergab wieder eine interessante Übereinstimmung mit dem Resultat der thermischen Analyse. Die Lösung von  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  wird nur schwach gelb gefärbt durch das zugegebene Kaliumferrocyanid. Die Lösungen der Schmelzkuchen der Konzentrationen nahe bei 67%  $\text{MoO}_3$  zeigten die typischen Reaktionen des Trimolybdates, während bei höherem Molybdänsäuregehalt stets dunkelrote Färbung eintrat, hervorgerufen durch das anwesende Tetramolybdat. In wäßriger Lösung scheinen demnach etwa die gleichen Existenzbezirke für die einzelnen Verbindungen zu bestehen wie in der Schmelze.

#### Das System $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ .

Der Schmelzpunkt von Kaliummolybdat wird auf Zusatz von  $\text{MoO}_3$  ebenfalls erniedrigt. Als einzige saure Verbindung existiert, wie aus dem Temperatur-Konzentrationsdiagramm hervorgeht, das Trimolybdat. Der Schmelzpunkt des Kaliumtrimolybdates liegt bei  $571^{\circ}$ . Die Verbindung schmilzt unzersetzt und zeigt keine thermisch und optisch wahrnehmbare Umwandlungen. Sie kristallisiert radialfaserig in dicht aneinandergefügten rhombischen Kristallnadeln, die starke Doppel- und Lichtbrechung besitzen.

$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$  bildet mit Kaliummolybdat und mit Molybdänsäure Eutektika ( $E_1$  und  $E_2$ ). Di- und Tetramolybdat bildet sich aus der Schmelze nicht. Die optische Untersuchung der Dünnschliffe stand im Einklang mit dem Resultat der thermischen Analyse; auch die beiden Eutektika waren an ihrer fein lamellaren Struktur erkennbar.

Aus Schmelzen der Konzentration 0—30%  $\text{MoO}_3$  schied sich Kaliummolybdat in kugeligen Formen ab, die durch polymorphe

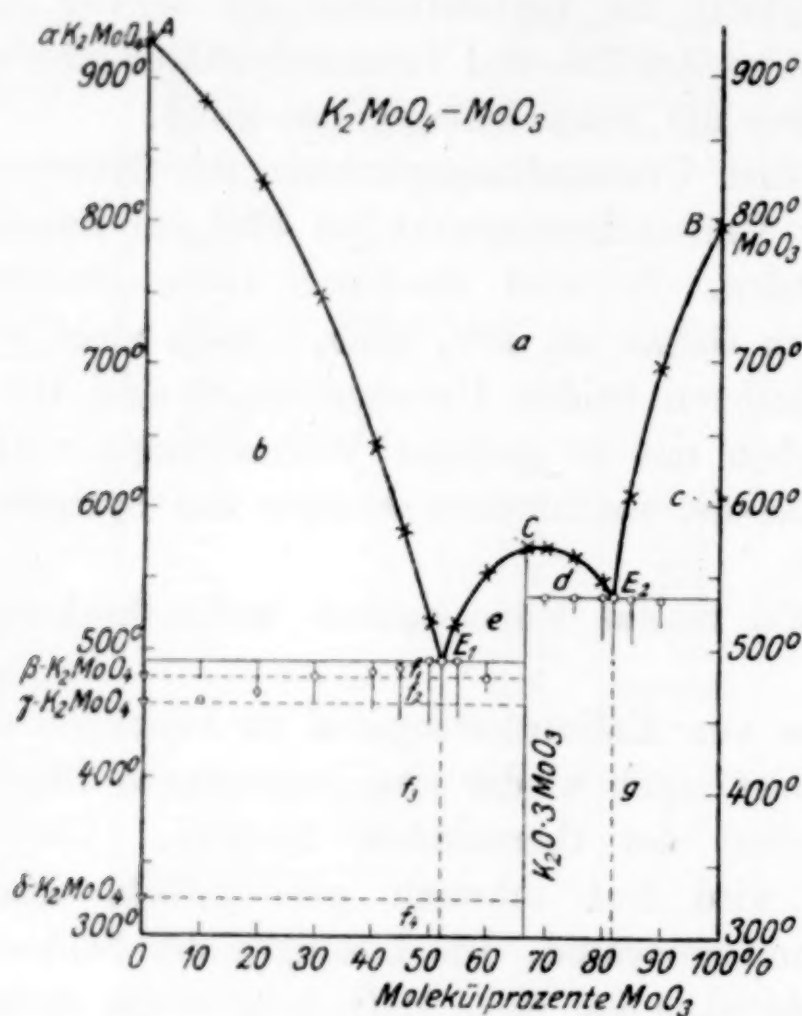


Fig. 8.

Tabelle 7.

Kaliummolybdat-Molybdänsäure.

Gehalt an $\text{MoO}_3$ in %	Beginn der Kri- stallisation °C	Eutekt. Kristallisation $E_1$		Eutekt. Kristallisation $E_2$	
		Temperatur in °C	Zeitdauer in Sek.	Temperatur in °C	Zeitdauer in Sek.
0	921	—	—	—	—
10	883	462	70	—	—
20	827	465	125	—	—
30	746	481	165	—	—
40	643	483	205	—	—
45	583	485	240	—	—
50	516	492	264	—	—
52	492	492	295	—	—
55	520	490	210	—	—
60	552	479	120	—	—
67	571	—	—	—	—
70	570	—	—	537	40
75	563	—	—	537	100
80	549	—	—	536	190
82	537	—	—	537	240
85	606	—	—	534	195
90	696	—	—	532	140
100	795	—	—	—	—



Umwandlungen undurchsichtig geworden waren. Diese Umwandlungen können aber bei Zusatz von  $\text{MoO}_3$  infolge zu geringer Wärmetönung nicht mehr wahrgenommen werden. Durch Kaliumferrocyanid wird bei gleicher Behandlung der Schmelzkuchen wie bei den bereits beschriebenen Systemen, nur die Reaktion des Trimolybdats hervorgerufen. Der Schmelzkuchen der Zusammensetzung 25%  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ -75%  $\text{MoO}_3$  ergab selbst nach längerem Kochen nur eine hellrote Färbung, was darauf schließen läßt, daß auch in wäßriger Lösung tatsächlich nur das Trimolybdat gebildet wird.

Aus der thermischen Analyse der beschriebenen binären Systeme der Molybdänsäure mit den normalen Molybdaten der drei Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium geht hervor, daß ein Dimolybdat sicher nur beim Natrium und wahrscheinlich auch beim Lithium existiert, beim Kalium aber fehlt. Trimolybdate treten in allen Systemen auf. Das Kaliumtrimolybdat ist sogar die einzige saure Verbindung des Kaliums mit Molybdänsäure und schmilzt unzersetzt. Tetramolybdate bilden sich nur bei Li und Na aus der Schmelze. Sie schmelzen beide unter Zersetzung. Verbindungen, die den Paramolybdaten entsprechen, existieren in wasserfreiem Zustand nicht.

Von Interesse ist ein Vergleich dieser Resultate mit den in der Literatur angeführten Beschreibungen saurer Molybdate. Wie schon früher erwähnt, sind es fast durchweg Ergebnisse präparativer Art.

#### Dimolybdate.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  wurde nie wasserfrei erhalten. Das wahrscheinlichste Hydrat ist das von BRAND<sup>1)</sup> gewonnene  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 5 \text{ aq.}$

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  ist mehrfach beschrieben (SVANBERG und STRUVE, ULLIK, GROSCHUFF) und besitzt nach GROSCHUFF prismatischen Habitus.

ULLIK<sup>2)</sup> erhielt die wasserfreie Verbindung in seidenglänzenden Nadeln auch aus einer Schmelze von Natriumnitrat und Molybdänsäure im molaren Verhältnis. Auf gleiche Art glaubte er auch das wasserfreie  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  erhalten zu haben. Analytische Daten waren von ihm jedoch nicht lieferbar, da es sich beim Auswaschen mit Wasser so rasch unter Bildung von Trimolybdat zersetzen soll, daß eine reine Darstellung nicht gelingt. Andere Arbeiten sind weder über das wasserfreie noch das wasserhaltige Salz vorhanden.

<sup>1)</sup> BRAND, Z. anorg. Chem. **64** (1909), 260.

<sup>2)</sup> ULLIK, Ann. chim. **144** (1867), 204, 320.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 177.

Von Natriumdimolybdat existieren auch Hydrate. Am wahrscheinlichsten ist das von ROSENHEIM<sup>1)</sup> in weißen Blättchen dargestellte  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 6 \text{ aq.}$

#### Trimolybdate.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$  ist nicht bekannt. EPHRAIM und BRAND<sup>2)</sup> erhielten ein Hydrat  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7 \text{ aq}$  durch Eindampfen einer gesättigten Lösung von Lithiummetamolybdat.  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  beschreibt WEMPE<sup>3)</sup> als weißes Pulver.

Auch wasserfreies Natriumtrimolybdat ist in der Literatur nicht bekannt. Das Hydrat  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7 \text{ aq}$  wurde von SVANBERG und STRUVE<sup>4)</sup> und ULLIK<sup>5)</sup> dargestellt, durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von 1 Mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1 Mol  $\text{MoO}_3$ . Das gleiche Hydrat wurde auch von JUNIUS<sup>6)</sup> elektrolytisch gewonnen. Die anderen in der Literatur angeführten Hydrate erscheinen recht unsicher.

$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich stets dann, wenn in Kaliummolybdatlösungen das Verhältnis  $\text{K}_2\text{O} : \text{MoO}_3$  den für das Auftreten des Paramolybdates notwendigen Minimalwert unterschreitet. Es bildet feine seidenglänzende verfilzte Nadeln, ist luftbeständig und gibt sein Kristallwasser bei  $100^\circ$  vollständig ab.

#### Tetramolybdate.

EPHRAIM und BRAND<sup>2)</sup> erhielten „amorphes“  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 7 \text{ aq}$  nach der von ULLIK angegebenen Methode zur Darstellung der Metamolybdate.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$  mit verschiedenem Wassergehalt wurde zuerst von ULLIK in glasiger und kristallisierter Form gewonnen.

WEMPE<sup>3)</sup> erhielt bei seinen Versuchen das Kaliumtetramolybdat darzustellen, stets Trimolybdat. ROSENHEIM und FELIX<sup>7)</sup> wollen allerdings das Hydrat  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 7 \text{ aq}$  gewonnen haben, das sich nach ihren Angaben in kaltem Wasser wenig löst und sich beim Kochen unter Abscheidung von Trimolybdat zersetzt.

Man sieht, daß die Verbindungen, die bei der Untersuchung der binären Systeme nicht auftreten, auch zum Teil aus wäßriger

<sup>1)</sup> ROSENHEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. **120** (1922), 103.

<sup>2)</sup> EPHRAIM und BRAND, Z. anorg. Chem. **64** (1909), 258.

<sup>3)</sup> WEMPE, Z. anorg. Chem. **78** (1912), 298.

<sup>4)</sup> SVANBERG und STRUVE, Journ. prakt. Chem. **44** (1848), 257.

<sup>5)</sup> ULLIK, Ann. chim. **144** (1867), 204, 320.

<sup>6)</sup> JUNIUS, Z. anorg. Chem. **46** (1910), 428.

<sup>7)</sup> ROSENHEIM und FELIX, Z. anorg. Chem. **79** (1913), 293.



Lösung nicht erhalten werden konnten, oder aber in ihrer Darstellung große Schwierigkeiten zu bereiten schienen, so daß Zweifel nicht zu unterdrücken sind, ob die in der Literatur angeführten Verbindungen tatsächlich die angegebene Zusammensetzung haben.

#### Das binäre System $\text{Li}_2\text{WO}_4$ - $\text{WO}_3$ .

Dieses System wurde, wie auch die beiden folgenden, bereits von VAN LIEMPT<sup>1)</sup> untersucht. Er berichtet jedoch, daß bei Schmelzen

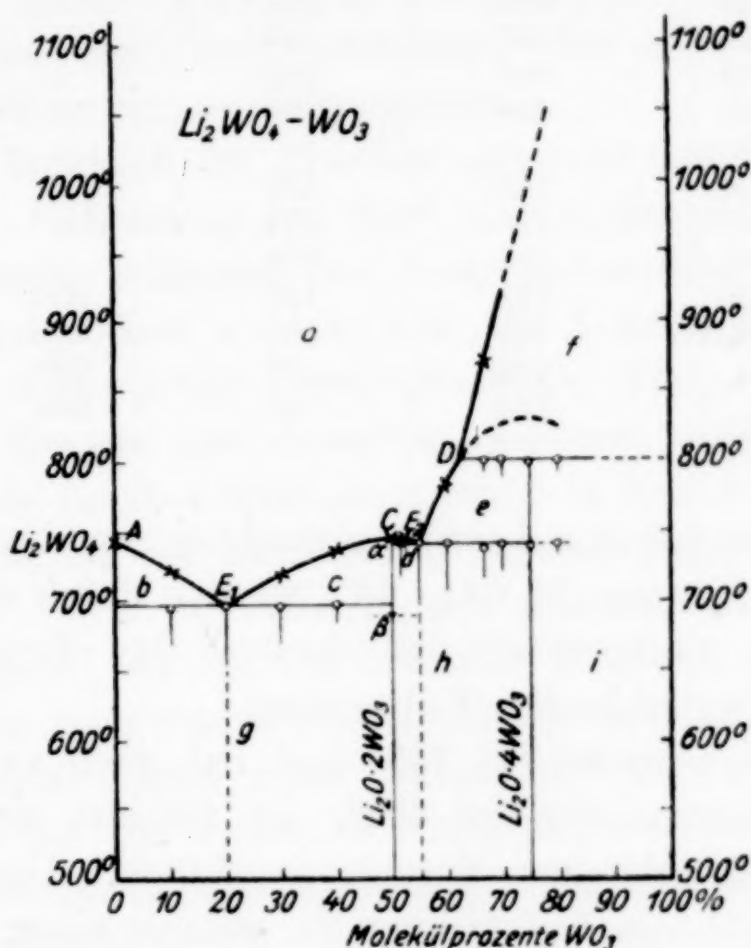


Fig. 9.

mit einem höheren Gehalt an  $\text{WO}_3$  als 2,5 Mol auf 1 Mol Alkalioxyd keine vollkommene Klärung mehr erfolgt, und ein Teil des zugesetzten  $\text{WO}_3$  ungelöst zurückbleibt. Das gleiche behauptet auch PARRAVANO<sup>2)</sup> bei dem System  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ - $\text{WO}_3$  beobachtet zu haben. Nach meiner Feststellung erfährt aber diese Aussage eine Einschränkung. Schmelzen, die mehr als 30% Alkaliwolframat enthielten, waren nach kräftigem Rühren und Erhitzen auf 1000° vollkommen klar. Beim Herausziehen des Rührers aus der Schmelze hing am unteren Ende ein dunkelroter Tropfen, der nicht die geringste Trübung zeigte. Bei noch höherem  $\text{WO}_3$ -Gehalt konnte eine

<sup>1)</sup> VAN LIEMPT, Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1925), 285.

<sup>2)</sup> PARRAVANO, Gazz. chim. ital. 39 (1909), II, 55.

vollkommene Auflösung auch durch noch höheres Erhitzen nicht mehr erreicht werden.

Tabelle 8.  
Lithiumwolframat-Wolframsäure.

Gehalt an $\text{WO}_3$ in %	Beginn der Kri- stallisation °C	Eutekt. Kristallisation		Bildung von $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$	
		Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.
0	742	—	—	—	—
10	721	694	120	—	—
20	695	695	245	—	—
30	718	695	150	—	—
40	735	698	70	—	—
50	745	—	—	—	—
52	744	740	132	—	—
55	740	740	276	—	—
60	784	740	220	—	—
67	870	738	165	800	20
70	undeutlich	739	155	800	30
75	„	738	95	799	50
80	„	740	60	800	25
100	1473	—	—	—	—

Die anderen von VAN LIEMPT gemachten Angaben seiner Untersuchungen des Systems  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ - $\text{WO}_3$  wurden durch einige Schmelzuntersuchungen nachgeprüft und fanden ihre Bestätigung. Das System wurde im fehlenden Teil ergänzt.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$  schmilzt bei  $745^\circ$  und hat nach VAN LIEMPT eine polymorphe Umwandlung bei  $602^\circ$ . Es scheidet sich in Prismen ab, die dem rhombischen System angehören. Das Diwolframat bildet mit  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  das Eutektikum  $E_1$ , welches einen Schmelzpunkt bei  $696^\circ$  hat und mit dem Tetrawolframat, wie aus dem Diagramm ersichtlich, das bei  $740^\circ$  schmelzende Eutektikum  $E_2$ . Wie aus dem Diagramm weiter hervorgeht, bildet sich aus der Schmelze kein Triwolframat, sondern das Tetrawolframat. Bei der Untersuchung der Schmelzen mit 75—100%  $\text{WO}_3$  zeigte sich, daß die primär ausgeschiedenen Kristalle sich infolge ihres höheren spezifischen Gewichts im unteren Teil der Schmelzen absetzten und bei weiterer Abkühlung nur unvollkommen in Reaktion mit der noch vorhandenen Schmelze traten. Bei der Herausnahme des Schmelzkuchens aus dem Tiegel und Zerdrücken, fanden sich besonders im unteren Teil eine Menge gut kristallisierter dunkelolivgrüner, fast schwarzer, rechtwinkliger Prismen, die in das farblose, später gebildete Tetramolybdat eingebettet sind (Fig. 10). Diese oft bis 3 mm großen Kristalle zeigen besonders im Dünnschliff eine schön olivgrüne Farbe.



Sie sind doppelbrechend, besitzen Pleochroismus und kristallisieren wahrscheinlich rhombisch. Die Spaltbarkeit ist rechtwinklig, die Auslöschung gerade. Die Spaltrisse bilden mit den Prismenflächen des Kristalls Winkel von  $45^\circ$ .

Die chemische Analyse ergab, daß sie alkalihaltig sind. Es kann sich also um durch Alkali verunreinigtes  $\text{WO}_3$  oder aber mit größerer Wahrscheinlichkeit um eine stark saure Verbindung, vielleicht um das Octowolframat handeln. Durch die optische Bestimmung des Schmelzpunktes im Mikroskopofen wurde hierfür eine Temperatur von etwa  $1200^\circ$  ermittelt. Sie liegt also unter der Schmelztemperatur reiner Wolframsäure.

Aus dem Vergleich der Abkühlungskurven ging hervor, daß das Maximum der Haltezeiten bei  $800^\circ$ , der Bildungstemperatur einer Verbindung, einer Schmelze der Zusammensetzung  $25\% \text{Li}_2\text{WO}_4$ – $75\% \text{WO}_3$  zugesprochen werden muß. Es handelt sich also hierbei sicher um die Bildung des Tetrawolframats. Die ablesbaren Werte der relativen Mengen der Eutektika konnten nicht herangezogen werden, denn sie mußten erfahrungsgemäß in dem fraglichen Gebiet größer ausfallen, als bei vollkommen gleichmäßiger Durchmischung der Schmelzen. Wie aus den in das Diagramm eingezeichneten Werten hervorgeht, war bei der Schmelze der Zusammensetzung des Tetrawolframats noch eine erhebliche Menge Eutektikum vorhanden, obwohl kein Eutektikum mehr vorhanden sein sollte. Es wurde versucht, nach der von TAMMANN<sup>1)</sup> angegebenen Methode den Nullwert des Eutektikums zu bestimmen. Die erkalteten Schmelzen wurden fein gepulvert, bis nahe der Zersetzungstemperatur des Tetrawolframats erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur konstant gehalten, um eine nachträgliche Umsetzung herbeizuführen. Nach der Abkühlung wurde die Erhitzungskurve aufgenommen. Trotz mehrfacher Wiederholung führte auch dieser Versuch nicht zum Ziel. Die Menge des Eutektikums war geringer geworden, aber noch nicht verschwunden. Erfahrungsgemäß liegt das Maximum der Haltezeiten trotz mangelhafter Durchmischung der Schmelze, die durch Seigerung einer Phase hervorgerufen wurde, doch annähernd an der richtigen Stelle, und ich halte daher die Bildung des Tetrawolframats für sicher. Die Bildung eines Pentawolframats ist unwahrscheinlich.

Das Tetrawolframat scheidet sich in ausgezeichnet spaltbaren, glimmerartigen, schwach gelb gefärbten Kristallplättchen ab. Die

<sup>1)</sup> TAMMANN, Z. anorg. Chem. **45** (1905), 30.

Spaltrisse bilden Winkel von  $90^\circ$  miteinander. Die Kristalle sind stark doppel- und lichtbrechend, und die Auslöschung ist schief zur Richtung der Spaltrisse.

Der Schmelzpunkt des Tetrawolframats wurde auch optisch bestimmt, und es zeigte sich vollkommene Übereinstimmung mit dem thermisch gefundenen Wert. Polymorphe Umwandlungen wurden weder optisch noch thermisch wahrgenommen. Die chemische Analyse ergab Werte, die ebenfalls für das Tetrawolframat sprechen.

#### Das binäre System $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ .

Fig. 11 gibt das Temperatur-Konzentrationsdiagramm des Stoffpaares  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$  wieder. Als Punkte sind die von PARRAVANO<sup>1)</sup> gefundenen Werte eingezeichnet, die ausgezogene Kurve, in entsprechender Darstellung, wie bei den vorigen Systemen, zeigt die von mir durch thermische Analyse ermittelte Schmelzkurve. VAN LIEMPT zeichnet zwischen 0% und 55%  $\text{WO}_3$  eine Schmelzkurve, die der PARRAVANO's vollkommen gleicht und auch meine Untersuchungen bestätigen ihren Verlauf. Er bricht hier seine Untersuchungen ab, da wie auch PARRAVANO berichtet, bei einem höheren Gehalt der Schmelzen als 2,5 Mol  $\text{WO}_3$  auf 1 Mol Alkali keine vollkommene Lösung mehr eintreten soll. Nach meiner Beobachtung sind aber auch hier wieder Schmelzen bis zu etwa 80%  $\text{WO}_3$ -Gehalt bei genügend hohem Erhitzen und kräftigem Rühren praktisch als klar zu bezeichnen. Auf den Abkühlungskurven ist auch meist der Kristallisationsbeginn erkennbar. Bei noch höherem  $\text{WO}_3$ -Gehalt verschwindet die vorhandene feste Phase allerdings nicht mehr vollständig.

PARRAVANO findet bei Schmelzen zwischen 50% und 75%  $\text{WO}_3$  für den Kristallisationsbeginn und vollkommene Auskristallisation annähernd die gleichen Temperaturen, und bei höherem Gehalt an  $\text{WO}_3$  vermutet er das Auftreten einer bei  $766^\circ$  schmelzenden Verbindung. Er hält die Bildung des Pentawolframats für möglich. Infolge der geringen Wärmetönung bei der beginnenden Kristallisation oder durch Unterlassung kräftigen Rührens und Impfens übersah PARRAVANO vermutlich den Kristallisationsbeginn. Seine Vermutung, daß es, außer dem von ihm eindeutig bestimmten Diwolframat, noch eine Verbindung mit höherem  $\text{WO}_3$ -Gehalt gibt, war richtig. Es kann sich aber auch hier, entsprechend dem

<sup>1)</sup> PARRAVANO, Gazz. chim. ital. **39** (1909), II, 55.



Resultat der Untersuchung des Systems  $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$ , wahrscheinlich nur um das Tetrawolframat handeln.

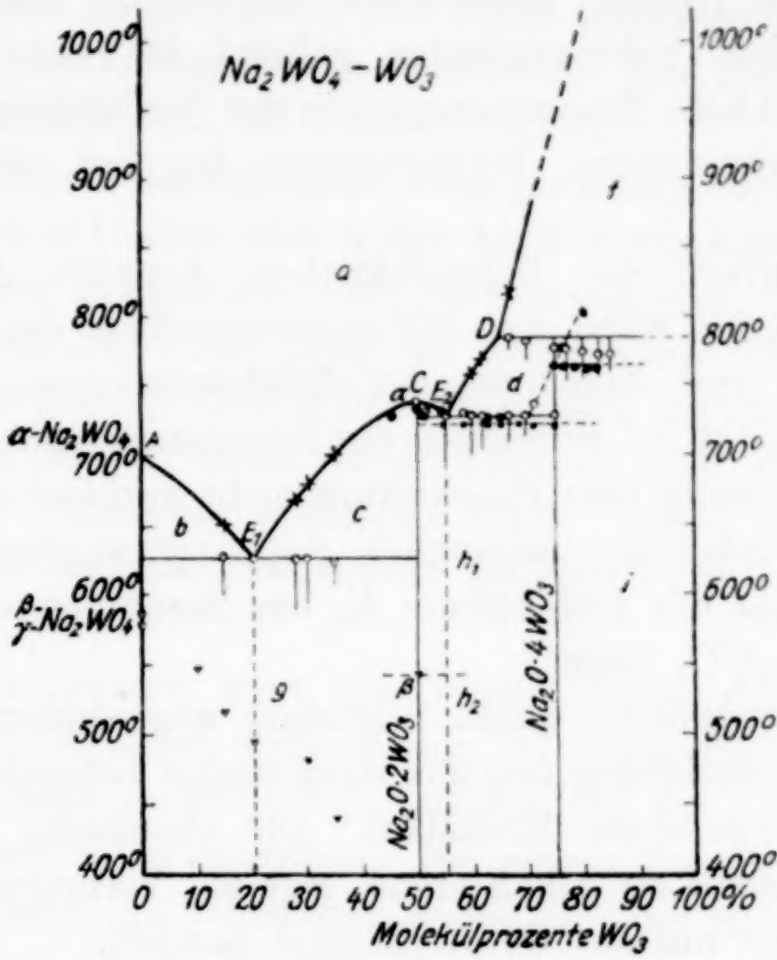


Fig. 11.

Tabelle 9.  
Natriumwolframat-Wolframsäure.

Gehalt an $\text{WO}_3$ in %	Beginn der Krist. nach		Eutekt. Kristallisation		Bildung von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$		Umwandlg. v. $\text{Na}_2\text{WO}_4$ Temp. in °C
	v. LIEMPT	eigener Best.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	
0	705	700	—	—	—	—	590 u. 583
10	671	—	—	—	—	—	547
15	653	652	628	175	—	—	515
20	628	—	—	—	—	—	493
28	—	665	629	220	—	—	—
30	678	677	629	180	—	—	475
35	697	696	626	125	—	—	440
40	717	—	—	—	—	—	—
50	738	738	—	—	—	—	—
55	—	728	728	245	—	—	—
60	731	755	730	175	—	—	—
62	—	768	728	160	—	—	—
67	—	824	727	125	784	56	—
70	—	undeutl.	727	95	780	90	—
75	—	„	727	72	777	180	—
77	—	„	—	—	776	186	—
80	—	„	—	—	773	180	—
83	—	„	—	—	773	70	—
85	—	„	—	—	772	60	—

Bei einer Zusammensetzung der Schmelze zwischen 70% und 100%  $\text{WO}_3$  setzten sich die primär abgeschiedenen Kristalle wieder, wie im vorigen System beschrieben, zu Boden, und so machten sich die gleichen Schwierigkeiten geltend bei der Entscheidung über die tatsächliche Zusammensetzung der Verbindung. Das Maximum der freiwerdenden Wärmeenergie lag bei etwa 76–77%  $\text{WO}_3$ -Gehalt.

Durch Pulvern der Schmelzkuchen, längeres Anhalten der Temperatur in der Nähe der Bildungstemperatur der Verbindung, Abkühlenlassen und Aufnahme der Erhitzungskurve, konnte festgestellt werden, daß bei Schmelzen der Zusammensetzung 77%  $\text{WO}_3$ –23%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  bereits kein Eutektikum mehr vorhanden war. Demnach existiert scheinbar tatsächlich das Tetrawolframat, das mit dem Diwolframat das Eutektikum  $E_2$  der Zusammensetzung 52,5%  $\text{WO}_3$ –47,5%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  bildet.

Die obengenannten, durch Seigerung abgesonderten Kristalle, ähneln in jeder Beziehung den aus stark saurer Schmelze im System  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ – $\text{WO}_3$  erhaltenen Kristallen. Die chemische Analyse, die wieder einen Gehalt an Alkali ergab, legt die Vermutung nahe, daß es sich auch hier um das Octowolframat handelt.

Interessant ist eine Beobachtung von v. KNORRE.<sup>1)</sup> Beim oxydierenden Schmelzen von Natriummetawolframat erhielt er eine aus glänzenden Schüppchen bestehende Masse, die nach dem Auslaugen mit Wasser Plättchen der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{WO}_3$  hinterließen, die von Säuren und Alkalien nur sehr schwer angegriffen wurden. Ferner ist eine Mitteilung DEBRAY's<sup>2)</sup> zu erwähnen. Er erhielt beim Erhitzen eines Gemisches von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{WO}_3$  im Salzsäurestrom dunkelolivgrüne, rechtwinklige Prismen, die er für  $\text{WO}_3$  hält. Er führt die Grünfärbung auf einen Alkaligehalt oder auf geringe Reduktion zurück. Auch hier kann es sich möglicherweise um das Octowolframat handeln.

Nach der Angabe VAN LIEMPT's<sup>3)</sup> sollen beim Zusammenschmelzen von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{WO}_3$  oft gut ausgebildete, sehr reine Ausscheidungen von  $\text{WO}_3$  erhalten werden können. Vermutlich sind auch diese beobachteten Abscheidungen identisch mit den oben beschriebenen alkalihaltigen rechtwinklig-prismatisch kristallisierenden Verbindungen.

<sup>1)</sup> v. KNORRE, Journ. prakt. Chem. 27 (1863), 49.

<sup>2)</sup> DEBRAY, Compt. rend. 55 (1862), 287.

<sup>3)</sup> VAN LIEMPT, Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1925), 285.



Auch Natriumtetrawolframat zeigt wie das Lithiumtetrawolframat die gleichen optischen und kristallographischen Eigenschaften. Es ist in Wasser kaum löslich, und selbst Lösungen von Alkalihydroxyd bewirken nur langsam die Zersetzung. Die chemische Analyse erfolgte nach Aufschluß mit Alkalikarbonat.

Während das Tetrawolframat keine polymorphen Umwandlungen zeigt, stellte VAN LIEMPT eine solche beim Natriumdiwolframat fest, für die er eine Temperatur von  $547^{\circ}$  bestimmte. Ich konnte sie ebenfalls optisch und auch thermisch beobachten. Thermisch wurde annähernd der gleiche Wert gefunden, optisch lag die notierte Temperatur etwas höher. Beide Modifikationen sind doppelbrechend. Das aus der Schmelze erhaltene  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$  kristallisiert in seiner bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Form in rhombischen Prismen.

Nach VAN LIEMPT wird der zweite Umwandlungspunkt von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (bei  $577^{\circ}$ ) durch Zufügen von  $\text{WO}_3$  erniedrigt und ist, wenn die Schmelze mehr als 30%  $\text{WO}_3$  enthält, auf der Abkühlungskurve nur noch schwierig zu erkennen. Bei einem Gehalt an 40%  $\text{WO}_3$  trat bei  $440^{\circ}$  noch ein schwacher Knick auf, der sicher noch durch die Umwandlung von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  hervorgerufen wurde.

#### Das binäre System $\text{K}_2\text{WO}_4$ – $\text{WO}_3$ .

Auch hier bricht VAN LIEMPT seine Untersuchungen ab, da Schmelzen, die mehr als 60%  $\text{WO}_3$  enthalten, trübe bleiben sollen. Genügend starkes Erhitzen führte aber, wie ich feststellte, auch bei diesem Stoffpaar bis zu etwa 80%  $\text{WO}_3$ -Gehalt, praktisch vollständige Lösung herbei. Die mitunter vorhandene Trübung war so gering, daß die kolloidartig herumschwimmenden Teilchen gewichtsmäßig sicher keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Schmelze ausübten. Auch konnte die beginnende Kristallisation bis zu 80%  $\text{WO}_3$ -Gehalt ohne Schwierigkeit erkannt werden.

Das Kaliumdiwolframat existiert, wie bereits VAN LIEMPT fand, nicht, dagegen bildet sich das Tri- und Tetrawolframat.

Seigerung trat bei Schmelzen zwischen 75% und 100% bei diesem Stoffpaar nicht ein, obwohl die Schmelzkuchen mit hohem  $\text{WO}_3$ -Gehalt dunkelolivgrüne Schüppchen (vermutlich Octowolframat), allerdings in geringer Menge enthielten, die vollkommen gleichmäßig verteilt waren.

Tabelle 10.  
Kaliumwolframat-Wolframsäure.

Gehalt an $\text{WO}_3$ in %	Beginn der Kristal- lisation $^{\circ}\text{C}$	Eutektische Kristallisation		Bildung von $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3$		Bildung von $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$	
		Temp. in $^{\circ}\text{C}$	Zeitdauer in Sek.	Temp. in $^{\circ}\text{C}$	Zeitdauer in Sek.	Temp. in $^{\circ}\text{C}$	Zeitdauer in Sek.
0	921	—	—	—	—	—	—
30	749	593	210	—	—	—	—
40	664	598	275	—	—	—	—
45	614	600	315	—	—	—	—
50	637	600	225	—	—	—	—
57	697	548	120	660	50	—	—
60	740	543	90	660	115	—	—
67	841	—	—	660	210	—	—
70	877	—	—	657	160	—	—
75	953	—	—	—	—	930	120
80	1020	—	—	—	—	915	80
85	undeutl.	—	—	—	—	910	60

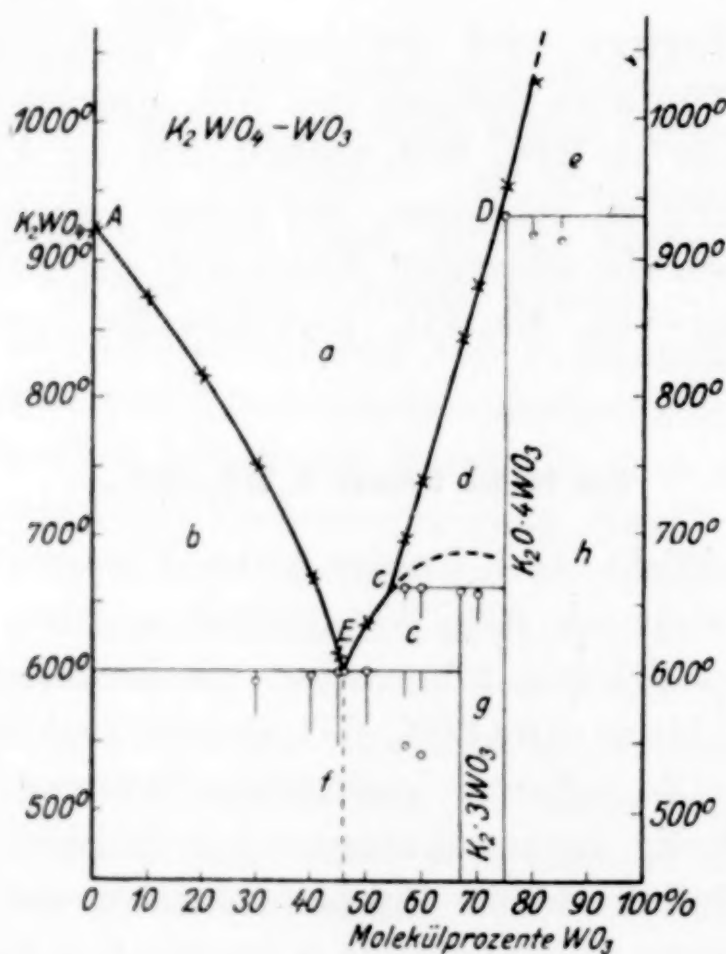


Fig. 12.

Die Wärmetönung war, wie aus Tabelle 10 zu ersehen, bei der Bildung der Verbindungen recht beträchtlich. Die Bestimmung der Maxima aus der Länge der graphisch aufgetragenen Haltezeiten bei den entsprechenden Temperaturen gelang leicht. Auftretende Unterkühlungen bei der Bildung des Tetrawolframats sind erklärlich, da die Abkühlungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur relativ groß ist. Besonders stark waren auch die Unterkühlungen bei der Er-



starrung der eutektischen Gemische. Bei 60%  $\text{WO}_3$ -Gehalt betrug sie fast 60°. Die Aufnahme der Erhitzungskurve lieferte aber auch in diesen Fällen die richtige Temperatur, welche die eutektische Horizontale angibt, so daß die Interpretation der Schmelzkurve gelang.

Bei 67%  $\text{WO}_3$ , also einer Schmelze der Zusammensetzung des Triwolframat, war keine eutektisch erstarrende Schmelze mehr vorhanden, und es hatte sich nur das bei tieferen Temperaturen stabile Triwolframat ausgeschieden. Dieses schmilzt bei 660° unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt des Tetrawolframat liegt bei 930°. Hier tritt auch dessen Zersetzung ein, unter Bildung einer anderen festen Phase (vielleicht Octowolframat).

Das Eutektikum *E* der Zusammensetzung 54,5%  $\text{K}_2\text{WO}_4$ —45,5%  $\text{WO}_3$  schmilzt bei 600°; seine Struktur war auch im Dünnschliff erkenntlich.

Der thermischen Analyse der beschriebenen binären Systeme der Wolframsäure mit den normalen Wolframat der drei Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium ist zu entnehmen, daß ein Diwolframat nur beim Lithium und Natrium existiert. Diese kristallisieren wie die Dimolybdate dieser beiden Alkalimetalle im rhombischen System.

Aus der Schmelze bilden sich bei allen drei Alkalimetallen die unter Zersetzung schmelzenden Tetrawolframate, während ein Triwolframat nur beim Kalium sehr ausgeprägt vorhanden ist, beim Lithium und Natrium aber fehlt.

Vermutlich bilden alle drei Octowolframate.

Die Literatur liefert über saure Wolframate ein reichhaltiges Material.

#### Diwolframate.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$  ist nur von VAN LIEMPT genannt und scheint auch in wasserhaltigem Zustand von anderen Forschern nicht erhalten worden zu sein.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$  wurde zuerst von v. KNORRE<sup>1)</sup> dargestellt und beschrieben als lange nadelförmige Kristalle. Für diese Verbindung fand PARRAVANO<sup>2)</sup> eine Schmelztemperatur von 731°. LEFORT<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> VON KNORRE, Journ. prakt. Chem. 27 (1863), 49.

<sup>2)</sup> PARRAVANO, Gazz. chim. ital. 39 (1909), II, 55.

<sup>3)</sup> LEFORT, Compt. rend. 82 (1876), 1182.

nennt ein Hydrat  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dessen Existenz von KANTSCHEW<sup>1)</sup> bestritten wird. FRIEDHEIM<sup>2)</sup> beschreibt ein Hydrat  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Für  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hält LEFORT<sup>3)</sup> einen käsigen Niederschlag, den er durch langsamen Eisessigzusatz zu kalter konzentrierter Lösung von Kaliumwolframat erhielt.  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$  wollen RICHE und ANTHON<sup>4)</sup> wasserfrei durch Zusammenschmelzen von Kaliumwolframat und  $\text{WO}_3$  gewonnen haben (!).

Nach AMADORI<sup>5)</sup> schmilzt Kaliumdiwolframat (!) bei  $555^\circ$  und bildet mit Kaliumdimolybdat (!) und Kaliumdichromat lückenlose Reihen von Mischkristallen. Nach VAN LIEMPT's und meiner Untersuchung existiert aber weder das Kaliumdiwolframat noch das Kaliumdimolybdat. Aus den von AMADORI angegebenen Werten ist zu ersehen, daß das von ihm benutzte Kaliumwolframat reichlich verunreinigt gewesen sein muß. Die von ihm ermittelte Schmelztemperatur ( $894^\circ$ ) steht im Gegensatz zu den Angaben sämtlicher anderer Forscher, die übereinstimmend etwa  $921^\circ$  fanden. Der von AMADORI als Schmelztemperatur von  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$  gefundene Wert liegt wohl aus dem gleichen Grund bedeutend zu niedrig.  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  soll, wie AMADORI berichtet, bei  $484^\circ$  schmelzen. Dieser Wert stimmt mit der von mir gefundenen Schmelztemperatur des Eutektikums  $E_1$  (Fig. 8) der Zusammensetzung  $48,5\%$   $\text{K}_2\text{MoO}_4$ – $51,5\%$   $\text{MoO}_3$  ( $491^\circ$ ) annähernd überein. AMADORI übersah vermutlich die primäre Ausscheidung, die ja, wie aus dem Diagramm ersichtlich, nicht sehr viel höher liegt und betrachtete die Erstarrung als einheitlich und bei konstanter Temperatur erfolgend.

#### Triwolframate.

Über Lithiumtriwolframat ist nichts bekannt.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wird von LEFORT<sup>3)</sup> beschrieben, aber von KANTSCHEW<sup>1)</sup> bestritten. Ein weiterer Bericht LEFORT's besagt, daß er auch das Hydrat  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten habe, welches beim Kochen der wäßrigen Lösung zerfällt.

<sup>1)</sup> KANTSCHEW, Z. Russ. phys.-chem. Ges. **46** (1915), 729.

<sup>2)</sup> FRIEDHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23** (1890), 1509.

<sup>3)</sup> LEFORT, Compt. rend. **82** (1876), 1182.

<sup>4)</sup> RICHE und ANTHON, Ann. Chim. Phys. [3] **50** (1857), 5.

<sup>5)</sup> AMADORI, Atti R. Acad. dei Lincei **22**, I (1913).



**Tetrawolframate.**

Die Darstellung des wasserfreien Lithiumtetrawolframats  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$  gelang zuerst v. KNORRE<sup>1)</sup> durch Zusammenschmelzen von 5 Mol  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 12 Mol  $\text{WO}_3$  in glänzenden nadelförmigen Prismen. Nach dem Ausziehen mit Wasser bleibt das Tetrawolframat in der obenerwähnten Form zurück.

Durch Glühen des Parawolframats und Auslaugen des Rückstandes mit Wasser hat SCHEIBLER<sup>2)</sup> das sogenannte „wasserfreie Natriummetawolframat“ gewonnen ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$ ). Dies geht beim Erhitzen mit Wasser auf  $120^\circ$  in das gewöhnliche wasserhaltige Metawolframat über.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  kann nach der üblichen Methode zur Gewinnung der Metawolframate erhalten werden, durch Zusatz von  $\text{WO}_3$  zu kochender Alkaliparawolframatlösung, bis eine abfiltrierte Probe durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird. Es kristallisiert tetragonal-bipyramidal.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{WO}_3$  von v. KNORRE erhalten, ist bereits früher erwähnt (S. 168).

Kaliummetawolframat kann ebenfalls in der üblichen Art gewonnen werden. In wasserfreiem Zustand ist es nicht bekannt.

In Fig. 13 sind zum Vergleich die Schmelzkurven der bisher beschriebenen Systeme der Salzpaare der Molybdänsäure und Wolframsäure mit den Alkalimetallen Lithium, Natrium und Kalium in ein Bezugssystem eingezeichnet. Man macht bei näherer Diskussion merkwürdige Feststellungen, für die man innere Zusammenhänge vorläufig noch nicht erkennen kann. Die Erklärung ist wohl in der großen chemischen Verwandtschaft dieser Verbindungsgruppen zu suchen.

Kurve 1: Schmelzkurve des Systems $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ ,				
„ 2:	„	„	„	$\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ ,
„ 3:	„	„	„	$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ ,
„ 4:	„	„	„	$\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$
„ 5:	„	„	„	$\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$
„ 6:	„	„	„	$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ .

<sup>1)</sup> v. KNORRE, Journ. prakt. Chem. 27 (1863), 49.

<sup>2)</sup> SCHEIBLER, Journ. prakt. Chem. 80 (1860), 204; 83 (1861), 273.

Es sind sich die Kurven 3 und 4 überaus ähnlich, ebenso, zum Teil wenigstens, 1 und 2, mit dem Unterschied, daß das Triwolframat des Kaliums unter Zersetzung, das Trimolybdat unzersetzt schmilzt.

Entsprechende Zusammensetzung haben die Eutektika  $E_3$  und  $E_4$  (vielleicht auch  $E_6$ ), ferner  $E_1$  und  $E_5$ , dann  $E_{(3)}$ ,  $E_{(4)}$  und  $K_1$  und schließlich annähernd  $E_{(2)}$  und  $E_{(6)}$ .

Die Verlängerung der Kurvenäste  $A_1 E_1$  über  $E_1$ , ebenso  $A_5 E_5$  über  $E_5$  hinaus treffen Kurve 2 in  $E_2$ .  $A_3 E_3$  trifft in der Verlängerung  $E_1$ .

In ähnlicher Art lassen sich noch eine Reihe solcher Beziehungen finden.

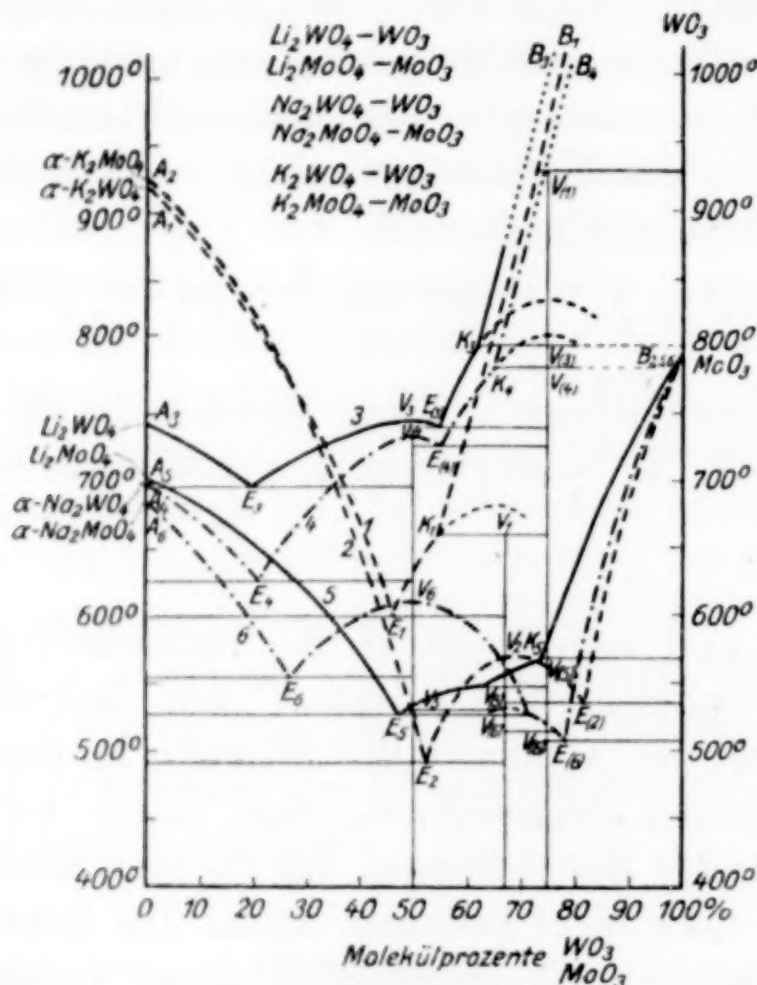


Fig. 13.

Die Schmelztemperatur von  $E_5$  ist die gleiche, wie die des Natriumtrimolybdates. Der Schmelzpunkt des Kaliumtrimolybdates liegt bei der gleichen Temperatur, wie die Umsetzung des Lithiumtetramolybdates, und selbst die Schmelztemperaturen der neutralen Salze sind bei gleichem Kation meist benachbart.

#### Das binäre System $Li_2MoO_4$ - $Na_2MoO_4$ .

Beim Zusammenschmelzen dieses Stoffpaares tritt eine Erniedrigung der Schmelzpunkte beider Komponenten ein. Als aus-



gezeichnete Punkte der Schmelzkurve *AECB* erkennt man das Eutektikum *E* und auf dem Kurvenstück *EB* den Knick *C*, der auf das Vorhandensein einer Verbindung oder das Auftreten von Misch-

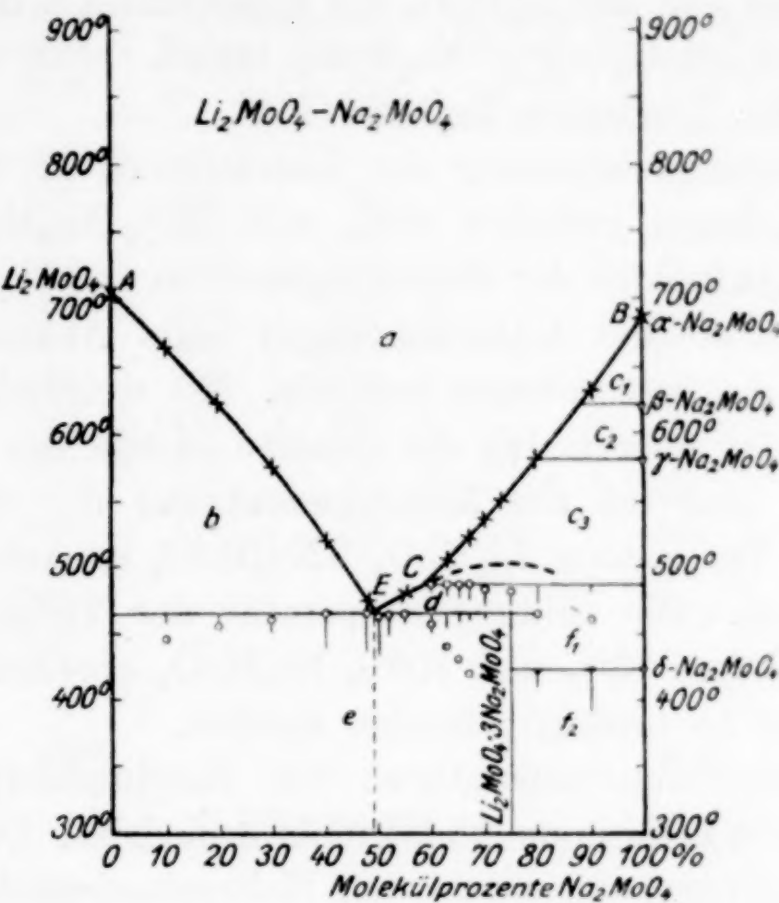


Fig. 15.

Tabelle 11.  
Lithiummolybdat-Natriummolybdat.

Gehalt an Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> in %	Beginn der Kristal- lisation °C	Eutektische Kristallisation		Bildung von Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 3Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>		Umwandlung von Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	
		Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.
0	705	—	—	—	—	—	—
10	663	445	35	—	—	—	—
20	621	456	65	—	—	—	—
30	676	460	108	—	—	—	—
40	520	464	275	—	—	—	—
48	473	466	220	—	—	—	—
50	466	464	208	—	—	—	—
52	undeutl.	464	190	—	—	—	—
55	478	464	155	—	—	—	—
60	489	455	100	484	18	—	—
63	502	439	60	484	20	—	—
65	511	430	48	483	60	—	—
67	519	421	25	483	75	—	—
70	532	—	—	481	90	—	—
73	545	—	—	482	92	—	—
75	555	—	—	481	102	415	25
80	580	—	—	467	70	421	85
90	630	—	—	461	30	423	210
100	686	—	—	—	—	423	360

kristallen schließen läßt. Wie aber aus der Betrachtung der Abkühlungskurven zu erkennen war, handelt es sich um die Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , die bei  $484^\circ$  unter Zersetzung schmilzt und mit  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  das Eutektikum *E* der Zusammensetzung  $51\% \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 49\% \text{Na}_2\text{MoO}_4$  bildet. Der Schmelzpunkt des eutektischen Gemisches liegt bei  $466^\circ$ .

Die Erstarrungstemperatur des Eutektikums ist bei Schmelzen der Konzentrationen zwischen  $60\%$  und  $75\% \text{Na}_2\text{MoO}_4$  stark erniedrigt. Die Aufnahme der Erhitzungskurven ergab jedoch, daß es sich, trotz auftretender Unterkühlungen beim Abkühlen, um den Schmelzpunkt des Eutektikums handelte. Mit steigendem Gehalt an Natriummolybdat nähert sich die relative Menge des Eutektikums dem Nullwert und bei der Zusammensetzung der Schmelze entsprechend der Verbindung  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ist kein Eutektikum mehr vorhanden. Die Bildungstemperatur der Verbindung ist bei Schmelzen zwischen  $75\%$  und  $100\% \text{Na}_2\text{MoO}_4$  ebenfalls infolge von Unterkühlungen zu niedrig gefunden worden.

Die Umwandlungstemperaturen von Natriummolybdat werden durch Zusatz von Lithiummolybdat nicht erniedrigt. Die Verkürzung der in das Diagramm eingezeichneten Haltezeiten erfolgt stetig, und diese erreichen ihren Nullwert bei etwa  $75\% \text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

Die optische Untersuchung der Dünnschliffe führte zu keinem eindeutigen Urteil. Die Dünnschliffe der Verbindung waren vollkommen einheitlich, Kristalle konnten jedoch nicht erkannt werden. Die Schmelze erstarrt scheinbar glasig, und auch die Dünnschliffe des Eutektikums und benachbarter Konzentrationen machten den gleichen Eindruck. Eine geringe Doppelbrechung ist wohl auf Spannungen zurückzuführen. Dünnschliffe von Schmelzkuchen zwischen  $60\%$  und  $100\%$  Lithiummolybdat lassen gut kristallisierte primäre Ausscheidungen von Lithiummolybdat an den früher beschriebenen charakteristischen Eigenschaften erkennen. Wie die photographische Aufnahme (Fig. 14, Tafel 1) zeigt, sind die Kristalle in das glasig erstarrte Eutektikum eingebettet.

#### $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ .

Dieses System wurde bereits von VAN LIEMPT<sup>1)</sup> untersucht. Nach seiner Behauptung tritt beim Erstarren der beiden zusammengeschmolzenen Komponenten einfache Entmischung ein. Der von ihm gezeichnete Kurvenast bei Konzentrationen zwischen  $50\%$  und

<sup>1)</sup> VAN LIEMPT, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 286.



Tabelle 12.

Lithiumwolframat-Natriumwolframat.

Gehalt an $\text{Na}_2\text{WO}_4$ in %	Beginn der Kristallisation		Eutektische Kristallisation		Bildung von $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{WO}_4$		Umwandlung von $\text{Na}_2\text{WO}_4$	
	nach v. LIEMPT	eigener Best.	Temp. in °C	Zeitdau. in Sek.	Temp. in °C	Zeitdau. in Sek.	Temp. in °C	Zeitdau. in Sek.
0	742	742	—	—	—	—	—	—
10	711	710	488	36	—	—	—	—
20	667	665	483	95	—	—	—	—
30	590	615	488	180	—	—	—	—
40	551	552	490	220	—	—	—	—
45	501	514	492	275	—	—	—	—
50	504	495	492	300	—	—	—	—
55	—	505	491	235	—	—	—	—
60	537	520	475	190	511	15	—	—
70	577	564	472	65	511	60	—	—
75	—	589	471	25	510	85	—	—
80	622	612	—	—	511	60	574	35
90	660	658	—	—	510	30	579	90
100	705	700	—	—	—	—	583	170

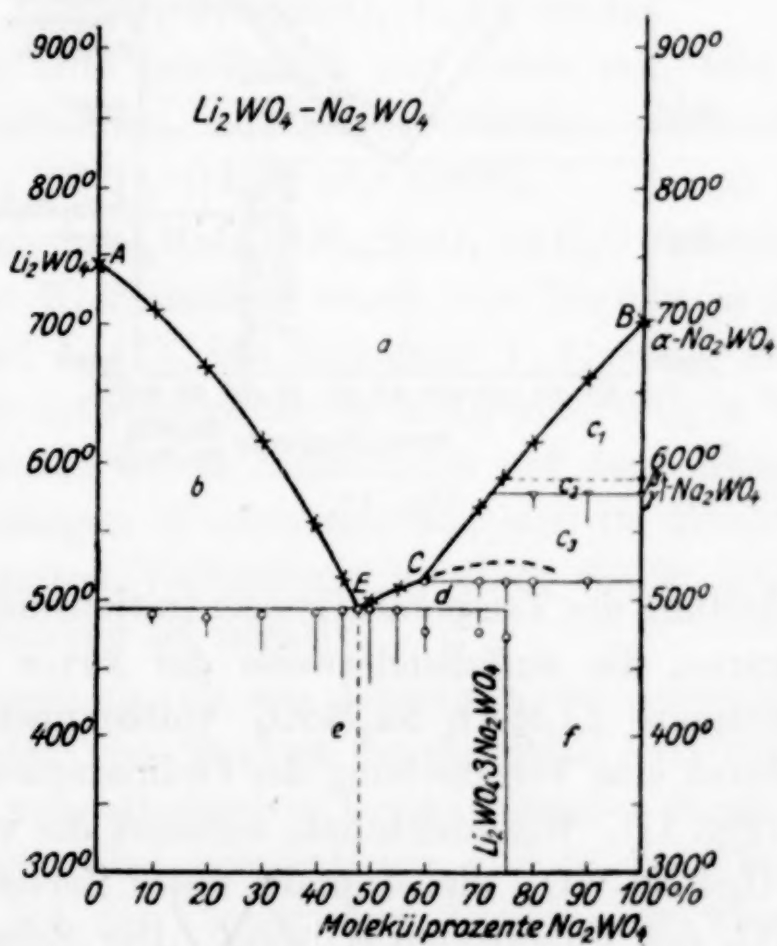


Fig. 16.

100%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ist nach der eutektischen Horizontale hin gekrümmt. Trägt man die aus seiner Tabelle entnehmbaren Werte graphisch auf, so sieht man, daß zwischen 60% und 100%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  die für den Kristallisationsbeginn eingetragenen Punkte fast auf einer Geraden liegen, dann aber ein Knick *C* auftritt und der Kurvenast *EC* ab-

biegt. Es lag demnach, bestärkt durch das Untersuchungsergebnis des Systems  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ , die Vermutung nahe, daß auch hier die entsprechende Verbindung existiert.

Für den Schmelzpunkt des Lithiumwolframats, des Eutektikums und für die Zusammensetzung des letzteren, fand ich annähernd die gleichen Werte, die VAN LIEMPT angibt. Es war daher notwendig, den genauen Verlauf der Schmelzkurve zwischen 50% und 100% Natriumwolframat nachzuprüfen.

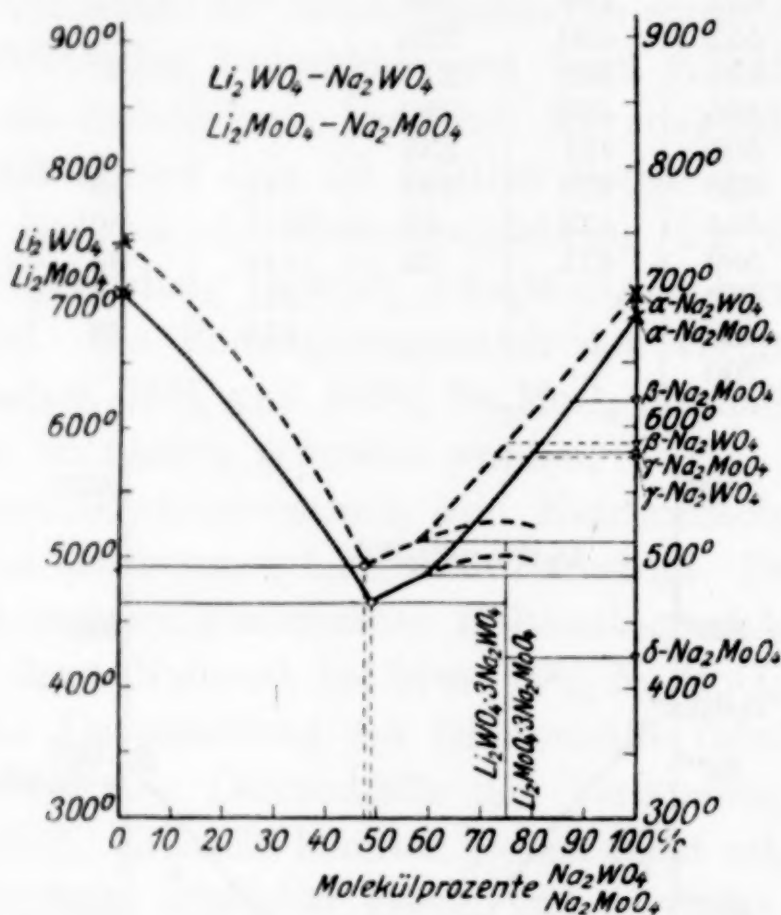


Fig. 17.

Die Ausarbeitung des Temperaturkonzentrationsdiagramms ergab eine Schmelzkurve, die auffallenderweise der zuvor beschriebenen Kurve des Systems  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$  vollkommen ähnlich ist und sich nur durch eine Verschiebung der Ordinatenwerte von dieser unterscheidet (Fig. 17). Wie ersichtlich, existiert die vermutete Verbindung  $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{WO}_4$ , die ebenfalls unter Zersetzung schmilzt und mit  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  das Eutektikum *E* bildet. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $511^\circ$ .

Die Erstarrung des eutektischen Gemisches erfolgte wiederum glasig. Seine Zusammensetzung ist 52%  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ –48%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

Der Umwandlungspunkt von Natriumwolframat bei  $583^\circ$  wird durch Zusatz von Lithiumwolframat kaum erniedrigt. Unterkühlungen treten nur bei Schmelzen zwischen 57% und 75% Natriumwolframat auf.



Interessant ist, daß die einzigen bisher dargestellten wasserhaltigen Doppelsalze der Salzpaare  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  gleichfalls die obige Zusammensetzung haben und zwölf Kristallwasser enthalten.

TRAUBE<sup>1)</sup> untersuchte die Isomorphieverhältnisse einiger Molybdate und Wolframate mit Sulfaten und Chromaten. Es ergab sich, daß es unter keinen Umständen möglich ist, Mischkristalle von Kaliumsulfat oder Kaliumchromat mit Kaliummolybdat aus neutraler, wäßriger Lösung zu erhalten. TRAUBE konnte dagegen feststellen, daß besonders das sehr gut kristallisierende Hydrat des Natrium-Lithium-Doppelsalzes aller einfachen Säuren des Molybdäns, Wolframs, Schwefels, Chroms und Selens gleiche Kristallform besitzen. Den Vertretern dieser isomorphen Verbindungsreihe kommt die allgemeine Formel  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  zu.

Sie kristallisieren nach TRAUBE rhomboedrisch-hemimorph.

Fig. 18 (Tafel 1) gibt eine photographische Aufnahme eines Kristalls von  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 12 \text{aq}$  wieder.

Die Basis tritt gewöhnlich nur unten auf, und besitzt, wenn auch oben vorhanden, nur geringe Größe. Beobachtete Formen: (0001), (10 $\bar{1}$ 1), (02 $\bar{2}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0) und (44 $\bar{8}$ 3).

Das Doppelsalz  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  und das entsprechende Doppelsalz der Wolframsäure wurde von TRAUBE so dargestellt, daß er  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im Verhältnis 1:1, sowie die zur Bildung neutraler Salze notwendige Menge  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{WO}_3$  in Wasser eintrug. Die Lösung wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbad konzentriert. Nach einigen Wochen schieden sich im Exsiccator Kristalle der obengenannten Verbindung in einer Größe bis zu 1 cm aus. Die Doppelbrechung ist negativ.

Zur Feststellung, ob aus Lösungen der gemischten Salze tatsächlich nur das von TRAUBE beschriebene Salz entsteht, wurden die folgenden mikroskopischen Untersuchungen durch Kristallisation auf Objektträgern bei gewöhnlicher und höherer Temperatur ausgeführt. Die bei der thermischen Analyse der wasserfreien Salze erhaltenen Schmelzkuchen wurden in Wasser gelöst, so daß annähernd gesättigte Lösungen vorlagen. Einige Tropfen dieser Lösungen wurden auf Objektträgern zunächst bei Zimmertemperatur der Verdunstung ausgesetzt, und bei gerade beginnender Kristallisation eine weitere Verdunstung durch Überdecken mit einem Deckglas und

<sup>1)</sup> H. TRAUBE, Neues Jahrbuch f. Min. 1894, 185.

Abdichtung mit Kanadabalsam vermieden. Diese fertiggestellten Präparate ermöglichten die Beobachtung der Formveränderung der Kristalle bei schwachem Erwärmen unter dem Erhitzungsmikroskop und die Neubildung größerer Kristalle in der Mutterlauge. Es zeigte sich, daß die Abscheidung des Doppelsalzes  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  aus wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur bei Konzentrationen zwischen 30% und 75% Natriummolybdat erfolgt. Bei höherem Gehalt an Natriummolybdat kristallisiert zunächst nur reines  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aus. Aus Lösungen mit 80% und 90% Lithiummolybdat bilden sich zuerst rechteckige Blättchen (Fig. 19, Tafel 1), die zum Teil auch Abstumpfungen der Ecken zeigten. Die Abstumpfung erfolgte durch ein rhombisches Prisma, an dessen Winkelgröße erkannt wurde, daß es sich auch hier um  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  handelt.

Die Auslöschung ist gerade.

Die Kristalle sind sicher identisch mit den gelegentlich von DELAFONTAINE<sup>1)</sup> beobachteten rechteckigen Blättchen. Bei fortschreitender Kristallisation bildet sich dann nur noch Lithiummolybdat in der charakteristischen Form.

Die Untersuchungen der Ausscheidungen bei 100° lieferten folgendes Ergebnis.

Wieder wurden einige Tropfen der Lösungen der verschiedenen Konzentrationen auf Objektträgern bis zur gerade beginnenden Kristallisation im Trockenschrank einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Aus Lösungen, die mehr als 70% Natriummolybdat enthielten, kristallisiert anfangs nur Natriummolybdat, aus solchen mit weniger als 30%  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  zunächst nur Lithiummolybdat. Die Lösungen dazwischen liegender Konzentrationen lieferten eine neue Kristallart. Es schieden sich besonders zahlreich bei einem Gehalt an 50%  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  sehr gut ausgebildete Octaeder aus, wie Fig. 20 (Tafel 1) zeigt.

Anfangs ist nur eine große Anzahl tropfenförmiger Gebilde zu sehen, die sehr bald die regelmäßige Octaederform annehmen und bei weiterer Abkühlung durch die sich ausscheidenden Komponenten überwachsen werden. Man hat es tatsächlich mit Kristallen des regulären Systems zu tun, da sie in allen Richtungen optisch isotrop sind. Ob es sich hierbei um ein anderes Hydrat der bei Zimmertemperatur erhaltenen Verbindung oder vielleicht eine Verbindung

<sup>1)</sup> DELAFONTAINE, Journ. prakt. Chem. 95 (1865), 136.



1:1 handelt, konnte hiernach zunächst nicht entschieden werden, da bei sinkender Temperatur die genannten Kristalle nicht mehr rein vorliegen und eine Isolierung nicht gelingt. Jedenfalls wurden nie mehr bei höherer Temperatur die vorhin beschriebenen ditrigonalen Kristalle beobachtet.

Zur Feststellung, ob bei höherer Temperatur vielleicht ein anderes Hydrat der Verbindung  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{MoO}_4$  existiert, welches weniger als  $12\text{H}_2\text{O}$  enthält, wurde eine Entwässerungskurve des aus

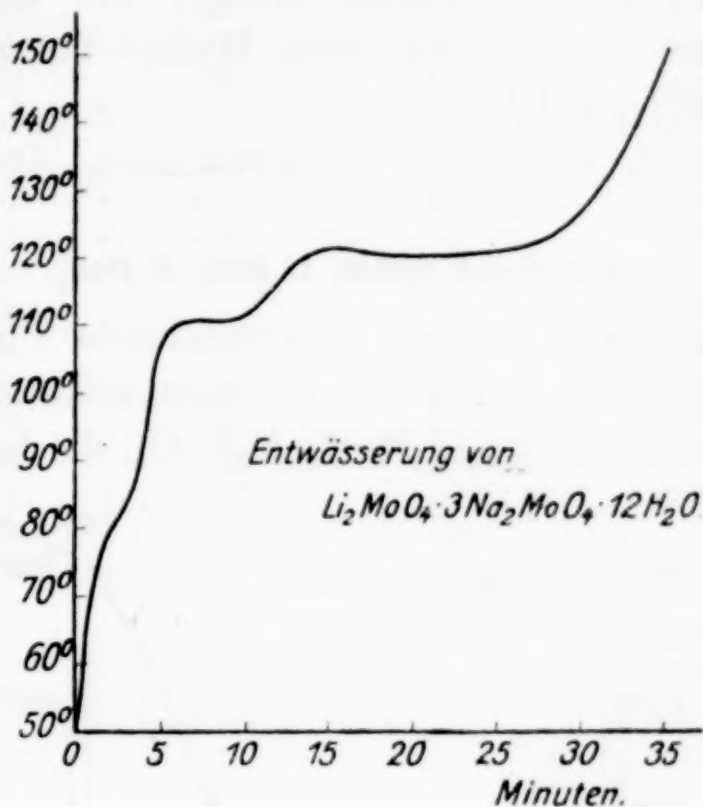


Fig. 21.

wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Salzes aufgenommen. Da mir ein Tensimeter zur genauen Bestimmung nicht zur Verfügung stand, mußte ich mich mit einer einfacheren Methode behelfen. Ein Trockenschrank mit zwei Löchern auf der oberen Seite wurde auf  $185^\circ$  konstant gehalten. Durch das eine Loch ragte ein Thermometer zur Messung der Innentemperatur des Trockenschrankes, durch das andere wurde ein kleines Reagenzglas, in einem Korken steckend, eingeführt. Das Reagenzglas enthielt 3 g des zu untersuchenden Salzes und außerdem ein zweites Thermometer. Sofort nach der Einführung des Glases wurde mit der Temperaturablesung, die alle 8 Sekunden erfolgte, begonnen. Die aufgenommene Entwässerungskurve zeigt Fig. 21.

Längere konstante Haltezeiten treten bei  $109^\circ$  und  $120^\circ$  auf. Sicher erfolgt zunächst ein Abbau zu einem niederen Hydrat und

erst bei  $120^{\circ}$  tritt vollkommene Entwässerung ein. Es wurde versucht, eine quantitative Bestimmung auszuführen.

Von einer Einwage des Salzes in einem Platintiegel wurde durch langsames schrittweises Steigern der Temperatur im Trockenschrank und durch häufige Wägung der Wasserverlust bestimmt. Es zeigte sich, daß bei einer Temperatur von etwa  $100^{\circ}$  ein Entwässerungsgrad erreicht wird, der erst durch Erhöhung der Temperatur auf etwa  $115^{\circ}$  überschritten wird, wo dann in kurzer Zeit vollkommene Entwässerung eintritt. Der Abbau erfolgt, wie die Bestimmungen zeigten, zunächst scheinbar zu einem Hydrat der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Wahrscheinlich sind die obenerwähnten Octaeder Kristalle dieses Hydrats.

#### Das binäre System $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{K}_2\text{MoO}_4$ .

Die Schmelzkurve hat als ausgezeichnete Punkte die beiden Eutektika  $E_1$  und  $E_2$ , ferner ein Schmelzpunktsmaximum  $C$ . Die auftretende Verbindung ist  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{K}_2\text{MoO}_4$ , die bei  $571^{\circ}$  unzersetzt

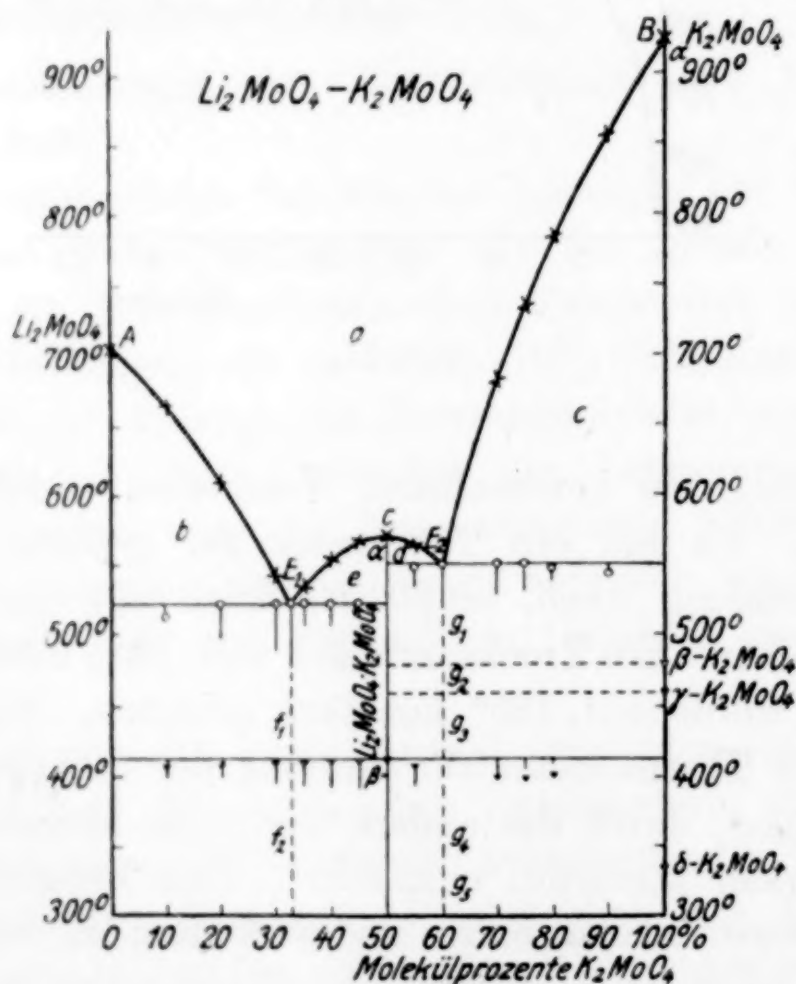


Fig. 22.

schmilzt und eine Umwandlung bei  $412^{\circ}$  hat. Sie bildet mit den beiden Komponenten die beiden Eutektika. Als Zusammensetzung von  $E_1$  wurde  $67,5\%$   $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $32,5\%$   $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , von  $E_2$   $40\%$   $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ –



60%  $K_2MoO_4$  ermittelt. Unterkühlungen traten kaum auf. Die hergestellten Dünnschliffe bestätigen durch die optische Untersuchung das Resultat der thermischen Analyse.

Tabelle 13.  
Lithiummolybdat-Kaliummolybdat.

Gehalt an $K_2MoO_4$ in %	Beginn der Kristallisat. °C	Eutektische Kristallisation		Umwandlung von $Li_2MoO_4 \cdot K_2MoO_4$	
		Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.
0	705	—	—	—	—
10	665	522	60	398	25
20	610	521	132	406	60
30	544	522	200	409	75
32,5	522	522	264	408	84
35	534	521	192	408	110
40	554	521	95	410	115
45	566	521	50	410	120
50	571	—	—	412	122
55	564	548	90	406	102
60	550	550	187	398	90
70	678	550	145	398	65
75	733	549	120	395	40
80	784	547	90	400	25
90	857	543	35	—	—
100	926	—	—	—	—

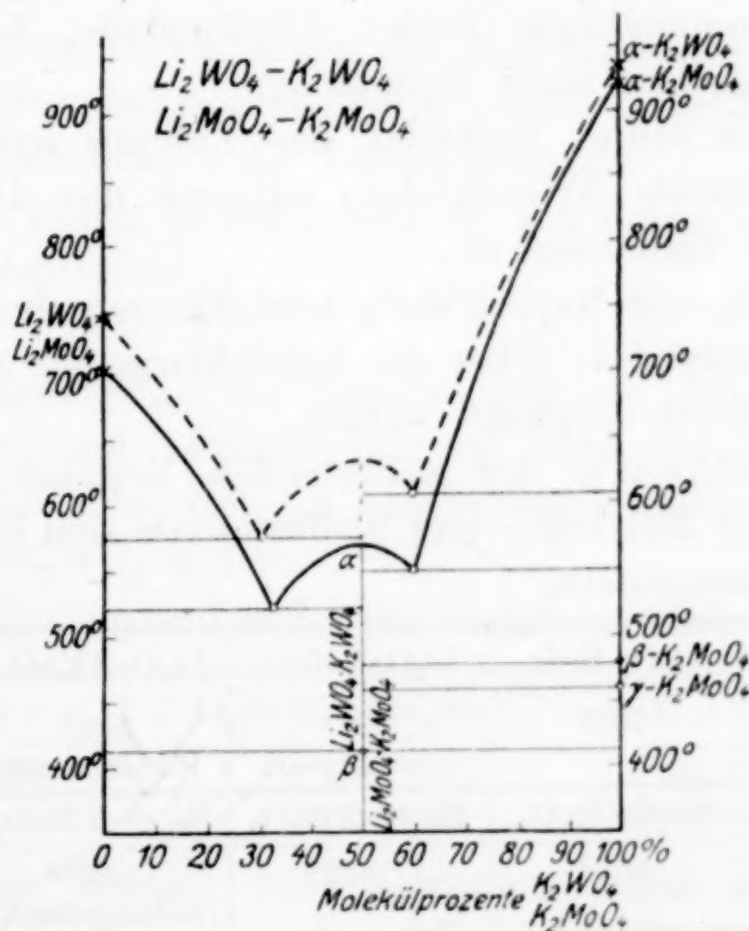


Fig. 23.

Der Umwandlungspunkt von  $K_2MoO_4$  bei 323° war auch nach Zusatz von Lithiummolybdat besonders auf den Erhitzungskurven gut erkennbar.

Als einziges bekanntes wasserhaltiges Doppelsalz existiert nach TRAUBE<sup>1)</sup> das obiger Verbindung entsprechende  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das rhombisch kristallisiert. Wahrscheinlich ist auch die gleiche Verbindung mit Wolframsäure darstellbar.

Auffallend ist, daß die Schmelzkurve des von VAN LIEMPT<sup>2)</sup> untersuchten Systems  $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$  mit der Kurve des Systems  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{K}_2\text{MoO}_4$  wieder große Ähnlichkeit hat. In Fig. 23 sind beide zusammengezeichnet.

#### Zusammenfassung.

Das einfache Molybdat und Wolframat des Lithiums kristallisiert aus wäßriger Lösung und aus der Schmelze wasserfrei in Kristallen, die der trigonalen Symmetrieklasse angehören.

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristallisieren rhombisch-bipyramidal.

$\text{K}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{K}_2\text{WO}_4$  kristallisieren wasserfrei (wahrscheinlich monoklin).

Das Ergebnis der thermischen Analyse der behandelten binären Systeme ist folgendes:

Von den sauren Molybdaten des Lithiums und Natriums entstehen aus dem Schmelzfluß die Di-, Tri- und Tetramolybdate. Die Tri- und Tetramolybdate beider Alkalimetalle, ferner Lithiumdimolybdat schmelzen unter Zersetzung.

Als einziges saures Molybdat des Kaliums existiert das unzersetzt schmelzende Trimolybdat, während das Di- und Tetramolybdat nicht vorhanden ist.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$  kristallisieren rhombisch, ebenso das Kaliumtrimolybdat. Über die Kristallform der anderen sauren Salze konnte nichts ausgesagt werden.

Die Schmelzpunkte der auftretenden Verbindungen der drei Alkalimetalle mit Molybdän- und Wolframsäure sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verbindung . . . .	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$
Schmelzpunkt ..	705°	532° inkongruent	549° inkongruent	568° inkongruent
Verbindung . . . .	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$
Schmelzpunkt ..	687°	612°	528° inkongruent	515° inkongruent
Verbindung . . . .	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$	—	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$	—
Schmelzpunkt ..	926°	—	571°	—

<sup>1)</sup> H. TRAUBE, Neues Jahrbuch f. Min. 1894, 185.

<sup>2)</sup> VAN LIEMPT, Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1925), 288.



Die Diwolframate des Lithiums und Natriums sind unzersetzt schmelzbar, kristallisieren rhombisch und sind wahrscheinlich isomorph mit den entsprechenden Molybdaten.

Von Verbindungen mit höherem  $\text{WO}_3$ -Gehalt konnte nur das Tetrawolframat dieser beiden Alkalimetalle nachgewiesen werden, doch existieren sicher auch die Octowolframate.

Das Kaliumdiwolframat kann wie das entsprechende Molybdat nicht aus der Schmelze erhalten werden. Im Gegensatz zu Lithium und Natrium bildet Kalium das Tri- und Tetrawolframat, die beide unter Zersetzung schmelzen. Wahrscheinlich bildet sich auch beim Kalium das Octowolframat.

Verbindung . . . .	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$	—	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$
Schmelzpunkt ..	742°	745°	—	800° inkongruent
Verbindung . . . .	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$	—	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$
Schmelzpunkt ..	700°	738°	—	784° inkongruent
Verbindung . . . .	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$	—	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3$	$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$
Schmelzpunkt ..	921° (933°)	—	660° inkongruent	930° inkongruent

Von den sauren Verbindungen der Molybdänsäure mit Lithium, Natrium und Kalium besitzen die Trimolybdate die größte Beständigkeit, von den Wolframatn die Tetrawolframate.

Vollkommen fehlen Verbindungen, die den Paramolybdaten bzw. -wolframatn entsprechen.

Bei der Untersuchung der binären Systeme Lithiummolybdat-Natriummolybdat und Lithiumwolframat-Natriumwolframat ergab sich, daß sich aus Schmelzen die Verbindungen  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{MoO}_4$  bzw.  $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{WO}_4$  bilden.

Die Schmelzkurven sind auffallend ähnlich bei beiden Stoffpaaren.

Verbindung . . . .	$\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{WO}_4$
Schmelzpunkt . . .	484° inkongruent	511° inkongruent

Aus wäßriger Lösung von Natriummolybdat und Lithiummolybdat bzw. Natriumwolframat und Lithiumwolframat im molaren Verhältnis erhält man das obiger Zusammensetzung entsprechende Doppelsalz  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , welches nach TRAUBE rhomboedrisch-hemimorph kristallisiert.

Bei etwa 100° bildet sich aus wäßriger Lösung ein anderes Hydrat, wahrscheinlich das Hexahydrat, das regulär in Octaedern kristallisiert.

Das Temperaturkonzentrationsdiagramm des Salzpaares Lithiummolybdat-Kaliummolybdat zeigt das Auftreten der unzersetzschmelzenden Verbindung  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{K}_2\text{MoO}_4$ , die eine Umwandlung bei 412° besitzt.

Die Schmelzkurve dieses Systems hat eine auffallende Ähnlichkeit mit der Kurve des von VAN LIEMPT untersuchten Systems  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ .

Zum Schlusse möchte ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. NACKEN, den herzlichsten Dank aussprechen, dafür, daß er mir zur Ausführung der vorliegenden Arbeit Gelegenheit gab und für sein lebhaftes Interesse an ihrem Werden und ihrer Vollendung. Auch seinem Assistenten Herrn Dr. W. GRAHMANN bin ich für seine reichen Anregungen zu großem Dank verpflichtet.

*Frankfurt a. M., Mineralogisch-Petrographisches Institut, Juli 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1928.



## Über Verbindungen von Alkaliphosphaten mit Wasserstoffperoxyd.

Von HEINRICH MENZEL und CURT GÄBLER.<sup>1)</sup>

Mit 6 Figuren im Text.

Unter den gemeinhin als „Perphosphate“ bezeichneten Salzen sind bekanntlich zwei stark voneinander abweichende Arten von Verbindungen zu unterscheiden: Anodische Oxydationsprodukte von Phosphaten, Abkömmlinge der Perphosphorsäure  $H_4P_2O_8$  und der Phosphormonopersäure  $H_3PO_5$  — und andererseits Reaktionsprodukte von Phosphaten mit Wasserstoffperoxyd. Die erstgenannte Klasse von Perphosphaten ist bis heute bereits weitgehend studiert worden, erinnert sei nur an die ausgezeichneten Untersuchungen von F. FICHTER<sup>2)</sup> und seinen Schülern und an eine kürzlich erschienene Arbeit von S. HUSAIN und PARTINGTON.<sup>3)</sup> Die Verbindungen von  $H_2O_2$  mit Phosphaten sind bis vor kurzem noch wenig erforscht gewesen; die wissenschaftliche Literatur dieses Gegenstandes ist älteren Datums, PETRENKO<sup>4)</sup> (1902), ALVAREZ<sup>5)</sup> (1907), RUDENKO<sup>6)</sup> (1912); weiteres ist in Patentschriften<sup>7)</sup> niedergelegt; und erst in jüngster Zeit haben HUSAIN und PARTINGTON<sup>3)</sup> eine Reihe neuer solcher Wasserstoffperoxydphosphate beschrieben und deren grundsätzliche Verschiedenheiten gegenüber den „echten“, elektrolytisch gewinnbaren Perphosphaten hervorgehoben.

Zu Beginn unserer Untersuchungen waren an Wasserstoffperoxydphosphaten bekannt:

<sup>1)</sup> Dr.-Ing.-Dissertation, Dresden 1928.

<sup>2)</sup> F. FICHTER und MÜLLER, *Helv. Chim. Acta* **1** (1918), 304; F. FICHTER und RIUS Y. MIRO, *Helv. Chim. Acta* **2** (1919), 3; F. FICHTER und E. GUTZWILLER, *Helv. Chim. Acta* **11** (1928), 323.

<sup>3)</sup> S. HUSAIN und PARTINGTON, *Trans. act. Faraday Soc.* **83** (1928), Vol. XXIV, Part 4, 235.

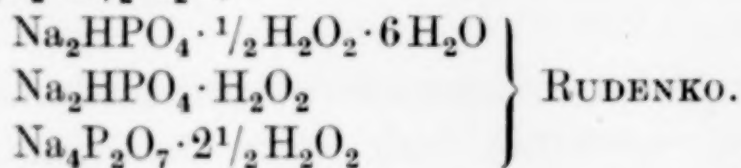
<sup>4)</sup> PETRENKO, *Journ. Russ. Phys. Chem. Soc.* **34** (1902), 204.

<sup>5)</sup> ALVAREZ, *Ann. Chim. anal. appl.* **11**, 401; *Chem. Zentralbl.* **1907**, I, 1, 86.

<sup>6)</sup> RUDENKO, *Journ. Russ. Phys. Chem. Soc.* **44** (1912), 1209.

<sup>7)</sup> Vollständige Zusammenstellung der Patentliteratur vgl. Fußnote 3.

$\text{Na}_3\text{PO}_6 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , von PETRENKO dargestellt, von RUDENKO gedeutet als:  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,



Die Patentliteratur verzeichnet zumeist nur die Darstellungswege und die Endgehalte an aktivem Sauerstoff, geht aber kaum auf die molekularen Zusammensetzungen der erhaltenen Verbindungen ein. Eine genauere Nachprüfung der Zahlen läßt diese mehr oder weniger als Zufallsprodukte erscheinen, als Produkte einer unvollkommenen Peroxydaddition oder als zufällige Gemische mehrerer stöchiometrischer Verbindungen, soweit nicht überhaupt die geringen gebundenen Mengen aktiven Sauerstoffs das Vorliegen definierter chemischer Körper in Frage stellen. Allenfalls könnten die Produkte aus  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  [12% O akt. von ASCHKENASI<sup>1)</sup>];  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  [13,7% O von ASCHKENASI<sup>1)</sup>];  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  [27%  $\text{H}_2\text{O}_2$  v. d. Ges. f. chem. Ind. Basel<sup>2)</sup>];  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  [7,1% O akt. v. d. Chem. Werken von H. БЫК<sup>3)</sup>] in Annäherung als die Verbindungen aufgefaßt werden:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , wennschon teilweise die Abweichungen zwischen den theoretisch erforderlichen und den gefundenen O-Gehalten nicht unbeträchtlich sind. Die inzwischen veröffentlichten Ergebnisse von HUSAIN und PARTINGTON führen viel näher an einfache stöchiometrische Bindungsverhältnisse heran; ihre Produkte entsprechen nahezu den Formulierungen:  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>4)</sup>

(Die von HUSAIN und PARTINGTON dargestellten Salze aus Wasserstoffperoxyd und Li-,  $\text{NH}_4$ -, Rb-, Cs- und Erdalkaliphosphaten sollen hier nicht erwähnt sein, weil sich die folgenden Untersuchungen auf die Phosphate des Kaliums und Natriums beschränken.)

Angesichts der wenig befriedigenden Befunde der älteren und der Patentliteratur erschien es angebracht, einmal das Verhalten von Wasserstoffperoxyd in wäßrigen Phosphatlösungen näher zu studieren, weiter die Darstellungsmöglichkeiten der festen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Phosphatverbindungen durchzuprüfen, ihre chemische Natur eingehender festzustellen und sie mit anderen aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhältlichen Persalzen zu

<sup>1)</sup> D.R.P. 316997, Kl. 12.

<sup>2)</sup> D.R.P. 293786.

<sup>3)</sup> D.R.P. 287588.

<sup>4)</sup> Betr.  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}_2$  vgl. Bemerkung im späteren Kapitel: Darstellung.



vergleichen. Einem günstigen Zufall verdanken wir gegen Ende unserer Untersuchungen die verständnisreiche und wertvolle Mitarbeit des einen Autors der genannten englischen Veröffentlichung, des Herrn S. HUSAIN aus Haiderabad (Indien).

### I. Ausgangsmaterialien und Analysenmethoden.

Als Ausgangsstoffe<sup>1)</sup> dienten unseren Versuchen primäres und sekundäres K- und Na-Phosphat, Na-Pyrophosphat und Wasserstoffperoxyd folgender Herkunft:

Perhydrol MERCK, purissimum pro analysi.

Primäres Kaliumphosphat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , wasserfrei, nach SOERENSEN, für Enzymstudien, KAHLBAUM.

Sekundäres Kaliumphosphat,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , GEHE, Dresden.

Primäres Natriumphosphat-Monohydrat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , GEHE, Dresden.

Sekundäres Natriumphosphat: Teilweise als Zwölffhydrat verwandt,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , puriss. KAHLBAUM; teilweise als Dihydrat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nach SOERENSEN für Enzymstudien, KAHLBAUM. Bisweilen wurde das Dihydrat aus dem Zwölffhydrat (der unter  $36^\circ\text{C}$  stabilen Hydratform) hergestellt durch Entwässern über  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + gesättigter Lösung (relativer Dampfdruck etwa 40%) nach Angaben von KOLTHOFF.<sup>2)</sup>

Natriumpyrophosphat,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , purissimum KAHLBAUM oder MERCK.

Primäres Kaliumphosphat, sekundäres Na-Phosphat, beide nach SOERENSEN, sowie Natriumpyrophosphat wurden zugleich als Testsubstanzen für die Analysenmethoden verwandt.

Als Analysenmethoden wurden nach Möglichkeit Titrationen gewählt.

Gelöstes Wasserstoffperoxyd und aktiver Sauerstoff in den festen Verbindungen wurden in üblicher Weise mit n/10-Permanganat titriert, dieses wiederum auf Na-Oxalat nach SOERENSEN eingestellt. Nur bei den Verteilungsmessungen für  $\text{H}_2\text{O}_2$  zwischen Phosphatlösungen und Amylalkohol (s. u.) mußte dieses jodometrisch bestimmt werden.

Sekundäre Orthophosphate lassen sich mit hinreichender Genauigkeit alkalimetrisch gegen Methylorange mit n/10-Salzsäure bis zum primären Salz titrieren, auch im Beisein von Wasserstoffperoxyd, sofern man nach dem Vorschlag von KOLTHOFF<sup>3)</sup> eine Vergleichslösung von primärem Alkaliphosphat und Alkalichlorid etwa der entsprechenden Konzentrationen unter gleichem Indikatorzusatz heranzieht, wie sie in der Titrierlösung am Endpunkt vorliegen.

<sup>1)</sup> Der Einfachheit halber nennen wir im folgenden primäre und sekundäre Orthophosphate kurz prim. und sek. Phosphat; unter Pyrophosphaten sind stets die quartären gemeint.

<sup>2)</sup> KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farbindikatoren. Berlin 1926, 139—140.

<sup>3)</sup> KOLTHOFF, Maßanalyse, II. Bd., Berlin 1928, S. 139ff.

Quartäres Alkalipyrophosphat wurde nach den Angaben von KOLTHOFF<sup>1)</sup> ebenfalls mit n/10-Säure, aber gegen Dimethylgelb als Indicator bis zum sekundären Pyrophosphat  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  titriert, und zwar ohne Vergleichslösung; die beginnende Abweichung von der Wasserfarbe des Farbstoffs bezeichnet den Endpunkt. ( $p_{\text{H}}$  von  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  etwa 4,28; Umschlagsgebiet des Dimethylgelbs nach rot:  $p_{\text{H}}$  4,0—2,9.)

Die zehntelnormale Salzsäuretiterlösung wurde gegen Rosolsäure in der Hitze auf Soda eingestellt.

Primäre Orthophosphate erlauben trotz der von KOLTHOFF<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Hilfsmittel (Halbsättigen der Lösung mit Kochsalz) keine genaue Bestimmung mit n/10-Lauge und Phenolphthalein zu sekundärem Phosphat, da selbst unter Zurückdrängung der Hydrolyse von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  durch den Kochsalzzusatz der Farbwechsel des Indicators vor dem Äquivalenzpunkt  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  einsetzt. Daher konnte diese Titration ( $\pm 1\%$  Fehler) nur zu angenäherten Gehaltsbestimmungen gebraucht werden; zu genauer Analyse mußte bei den primären Phosphaten die Gewichtsanalyse dienen.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Orthophosphorsäure: (zur Kontrolle der Titriermethoden, insbesondere zur Bestimmung primärer Phosphate). Von den zahlreichen guten Methoden der analytischen Literatur wurde das von Woy<sup>3)</sup> ausgearbeitete Molybdatverfahren gewählt und bei der Nachprüfung an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  nach SOERENSEN als exakt und schnell durchführbar befunden.

Die von Woy angegebenen Fällungsbedingungen, Konzentrationen usw. wurden genau innegehalten; für das Filtrieren, Auswaschen und Wiederauflösen des ersterhaltenen Ammonphosphomolybdat-Niederschlags bewährte sich folgende kleine Abänderung der Vorschrift: Man läßt die Fällung gut absitzen und gießt vorsichtig durch ein Filter ab, so daß der größte Teil des Niederschlages im Becherglase verbleibt und dort dekantierend ausgewaschen wird. Mit der vorgeschriebenen Ammoniakmenge ( $10 \text{ cm}^3$  8%ig) löst man erst die geringen Niederschlagsmengen im Filter aus, indem man den Trichter unten durch Schlauch und Quetschhahn zunächst verschlossen hält; nach kurzer Zeit ist alles gelöst. Nunmehr läßt man den Inhalt des Filters in das Becherglas ab, wo der übrige Niederschlag unter Umschwenken leicht gelöst wird, und spült, weiter der Originalvorschrift folgend, nach. Die erneute Fällung wurde im Platin-Neubauertiegel abfiltriert und im Luftbadtiegel (Außertiegel rotglühend) auf konstantes Gewicht zu einem Rückstand von der ungefähren Zusammensetzung  $24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  und dem empirischen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt von 3,950% ausgeglüht. Dieser Weg erwies sich, wie einwandfreie Werte an der genannten Testsubstanz zeigten, als vorteilhafter und rascher als das auch von Woy vorgeschlagene Trocknen im Luftstrom bei 160—180° zu  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  mit empirisch 3,753%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , welches eher schwankende Ergebnisse liefert. Das geglühte Phosphor-Molybdänsäureanhydrid

<sup>1)</sup> KOLTHOFF, Maßanalyse, II. Bd., Berlin 1928, S. 139 ff.

<sup>2)</sup> Ebenda, S. 143 ff.

<sup>3)</sup> Woy, Chem.-Ztg. 21 (1897), 441, 469.



erleidet, wie besondere Versuche lehrten, selbst bei langandauerndem Weiterglühen keine weiteren Gewichtsverluste.

Erwähnt sei endlich, daß mit Rücksicht auf die  $\text{CO}_2$ -Empfindlichkeit alkalisch reagierender Phosphatlösungen und auf die katalytische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung mit besonders gutem,  $\text{CO}_2$ -freiem Leitfähigkeitswasser gearbeitet wurde; alle mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Berührung kommenden Gefäße wurden sorgfältig gereinigt und ausgedämpft.

## II. Wasserstoffperoxyd und Phosphate in wäßriger Lösung.

### A. Der Einfluß des Wasserstoffperoxyds auf die Löslichkeit von Alkaliphosphaten.

Tritt in einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -haltigen gesättigten Phosphatlösung keinerlei Bindung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an die Ionen des Phosphates ein, so wird sich dessen Löslichkeit nur wenig mit dem Peroxydgehalt ändern. Umfangreichere Änderungen der Löslichkeit nach beiden Richtungen können auf eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Phosphaten und Wasserstoffperoxyd hinweisen: Eine starke Löslichkeitsverminderung, d. h. ein abnehmender Gesamtphosphatgehalt der Lösung und Vorhandensein von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Bodenkörper wären dann zu erwarten, wenn die Reaktionsprodukte, der Molarität nach, wesentlich schwerer löslich sind als ihre entsprechenden Phosphatkomponenten. Ein merkliches Ansteigen der Phosphatlöslichkeiten bei  $\text{H}_2\text{O}_2$ -freiem Bodenkörper spräche für eine erhöhte Löslichkeit der Reaktionsprodukte gegenüber dem Phosphatmuttersalz.

Die Versuche wurden bei  $0^\circ$  an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt.

Die Literaturdaten<sup>1)</sup> über die Löslichkeiten dieser Salze in reinem Wasser, zumindestens diejenigen älteren Datums, erscheinen teilweise nicht sehr zuverlässig; deshalb wurden diese Werte für einige Temperaturen zunächst neu ermittelt. Bei  $18^\circ$  und  $25^\circ$  benutzten wir Apparatur und Arbeitsweise, die der eine von uns (M.) an anderem Ort<sup>2)</sup> beschrieben hat, für  $0^\circ$  die unten beschriebene Versuchsanordnung. Die der Tabelle 1 beigefügten kryohydatischen Daten wurden im Zusammenhang mit kryoskopischen Mes-

<sup>1)</sup> SCHIFF, Lieb. Ann. 109 (1859), 326; POGGIALE, Journ. Pharm. Chim. 44 (1863), 273; MULDER, Bijdragen usw. Rotterdam 1864, S. 100; GUTHRIE, Phil. Mag. [5] 2 (1876), 212. Neuere Angaben über  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ : D. C. HAMMICK, H. K. GOADBY und H. BOOTH, Journ. Chem. Soc. 117 (1920), 1589; A. W. C. MENZIES und E. C. HUMPHERY, Orig.-Comm. VIII. Int. Congr. of appl. Chem. 2, 175.

<sup>2)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 164 (1927), 6.

sungen gewonnen [vgl. die Bestimmung kryohydratischer Punkte von Boratlösungen durch H. MENZEL<sup>1)</sup>]; dabei wurden die kryohydratischen Temperaturen direkt ermittelt, die zugehörigen kryohydratischen Konzentrationen aus den Gefrierpunktdepressionskurven der Salze graphisch entnommen. Die Temperaturen 0° und über 0° sind etwa auf  $\pm 0,1^\circ$  genau definiert; die kryohydratischen Temperaturen auf etwa  $0,01^\circ$  genau, die kryohydratischen Konzentrationen freilich etwas ungenauer als die Sättigungsgehalte bei den anderen Temperaturen, wo diese direkt durch Analyse gefunden wurden. Außerdem wurden die Bodenkörper auf ihre Hydratformen hin kontrolliert (Absaugen unter Einhaltung der Versuchstemperatur und rasches Abtrocknen).

Tabelle 1.

## Primäres Kaliumphosphat.

$t^\circ \text{C}$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ anhydrisch in 1000 cm <sup>3</sup> Lösung Mol g		$\text{KH}_2\text{PO}_4$ anhydrisch in 1000 g Lösung Mol g		$\text{KH}_2\text{PO}_4$ anhydrisch auf 1000 g Wasser Mol g		Bodenkörper
(- 2,75)	(Kryohydratpunkt)				1,08	147)	Eis + $\text{KH}_2\text{PO}_4$ anhydrisch
0,0	1,001	136,3	0,917	124,8	1,047	142,6	} $\text{KH}_2\text{PO}_4$ anhydrisch
+15,0	1,359	185,0	1,233	167,8	1,481	201,7	
+18,0	1,433	195,2	1,302	177,3	1,583	215,5	
+25,0	1,699	231,3	1,474	200,7	1,845	251,2	

NB. Im Falle des Kaliumprimärphosphates war bei der relativ hohen Löslichkeit und der entsprechend weit unter 0° liegenden Temperatur der Kryohydratpunkt nur sehr ungenau zu bestimmen.

## Sekundäres Natriumphosphat.

$t^\circ \text{C}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ anhydrisch in 1000 cm <sup>3</sup> Lösung Mol g		$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ anhydrisch in 1000 g Lösung Mol g		$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ anhydrisch auf 1000 g Wasser Mol g		Bodenkörper
(-0,48 <sup>2)</sup> )	(Kryohydratpunkt)				0,109	15,5	Eis + $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ · 12H <sub>2</sub> O <sup>3)</sup>
0,0	0,1152	16,37	0,1130	16,05	0,1148	16,31	} $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ · 12H <sub>2</sub> O <sup>3)</sup>
+18,0	0,4444	63,12	0,4212	59,85	0,4482	63,67	
+25,0	0,8399	119,28	0,7625	108,29	0,8551	121,44	

<sup>1)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 11, 33.

<sup>2)</sup> Literaturwerte: - 0,9° GUTHRIE, Phil. Mag. [5] **2** (1876), 212; - 0,45° RÜDORF, Ann. Phys. Chim. **122** (1864), 337; - 0,47° HAMMICK, GOADBY und BOOTH, Journ. Chem. Soc. **117** (1920), 1589; kryohydr. Konz. 1,45 g anhydr.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in 100 g Lösung.

<sup>3)</sup>  $\beta$ -Modifikation nach HAMMICK, GOADBY und BOOTH, l. c.



Tabelle 1 (Fortsetzung).

## Natriumpyrophat.

$t^{\circ}\text{C}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ anhydrisch in 1000 $\text{cm}^3$ Lösung Mol g		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ anhydrisch in 1000 g Lösung Mol g		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ anhydrisch auf 1000 g Wasser Mol g		Bodenkörper
-0,43	(Kryohydratpunkt)				0,082	21,8	Eis + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
0,0	0,0837	22,27	0,0822	21,87	0,0840	22,36	} $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
+18,0	0,1923	51,16	0,1839	48,95	0,1934	51,47	
+25,0	0,2462	65,51	0,2332	62,02	0,2486	66,18	

Für die Bestimmung der Löslichkeiten bei  $0^{\circ}$  und deren Beeinflussung durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde folgende Apparatur benutzt (Fig. 1).

Ein Rundkolben  $K$  von Jenaer Glas ( $300\text{ cm}^3$  Inhalt) taucht tief in ein in einem HEMPELschen Kühlkasten stehendes Eisbad. Durch die Bohrungen des Gummistopfens ist ein durch Elektromotor getriebener Rührer  $R$  mit S-förmiger Schlinge eingeführt und ein in Zehntelgrade geteiltes Thermometer  $T$  vom Meßbereich  $+5^{\circ}$  bis  $-25^{\circ}$ , so daß der Eispunkt sichtbar oberhalb des Stopfens liegt, und endlich ein englumiges Entnahmeröhrchen  $E$ , dessen erweitertes, mit Glaswolle gefülltes Ende zugleich als Filter gegen Teilchen des Bodenkörpers wirkt. Die Proben werden durch das Entnahmeröhr in reichsgesicherte Pipetten  $P$  herausgezogen, die zur Einhaltung der  $0^{\circ}$ -Temperatur von einem Eiswassergemisch in einem Glasmantelrohr umgeben waren, gewägt und auf Phosphat, bzw. auch auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  analysiert.

Die  $0^{\circ}$ -Löslichkeiten der reinen Phosphate sollten besonders sicher festgestellt werden; daher gingen wir sowohl von unter-sättigten wie von übersättigten Lösungen aus und sorgten für die Anwesenheit genügender Mengen der Bodenkörper. Bei den Versuchsreihen mit wachsenden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zusätzen überzeugten wir uns durch wiederholte Probenahme nach weiteren 24 Stunden Rührzeit von der vollständigen Einstellung der Sättigungsgleichgewichte. Im Falle des primären Kaliumphosphats nahm diese Gleichgewichtseinstellung wesentlich längere Zeit in Anspruch. Wasserstoffperoxyd wurde in das Rührgefäß in Form kleiner Portionen Perhydrol zugesetzt.

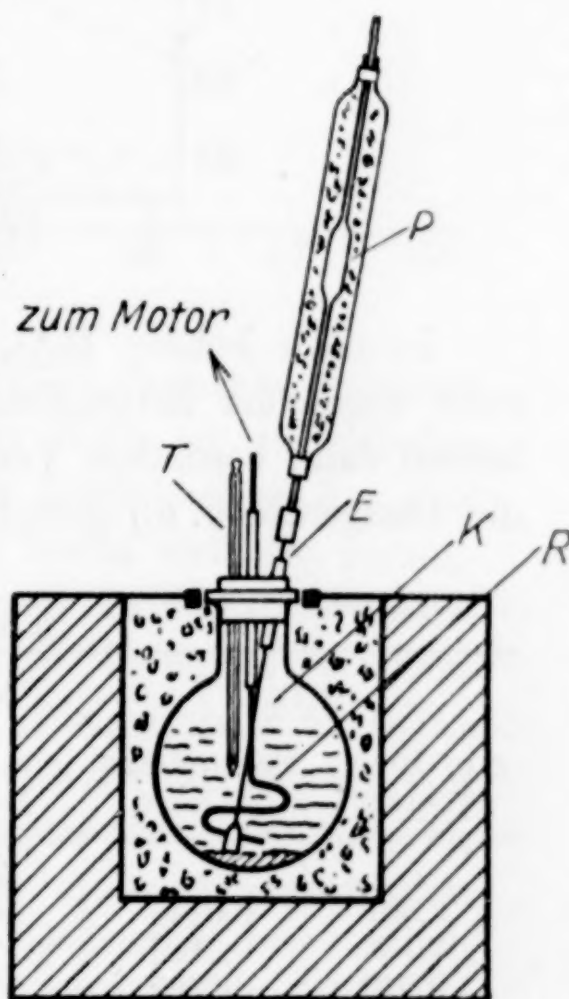


Fig. 1.

Tabelle 2.  
 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  bei  $0^\circ$ .

$\text{H}_2\text{O}_2$		$\text{KH}_2\text{PO}_4$		Mol- verhältnis Phosphat: $\text{H}_2\text{O}_2$	Löslichkeits- zunahme an Gesamt- phosphat ‰
g in 10000 g Lösung	Mol a. 1000 g Wasser	g in 1000 g Lösung	Mol a. 1000 g Wasser		
—	—	124,8	1,047	1 : 0	—
65,90	2,506	160,7	1,527	1 : 1,64	46
82,42	3,313	186,7	1,876	1 : 1,78	79

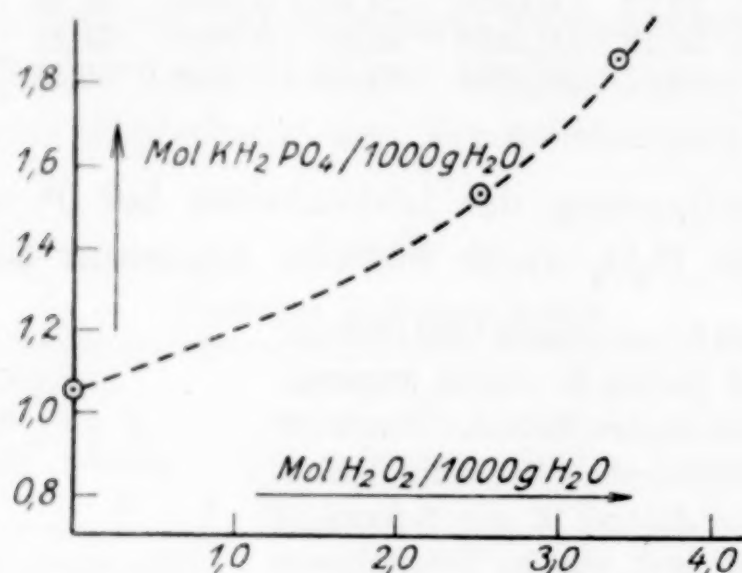


Fig. 2.

In noch höhere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen wurde diese Versuchsreihe wegen der Zersetzlichkeit des Peroxydes nicht fortgeführt; es hätten dann besondere Vorsichtsmaßnahmen (Paraffinüberzüge über die Glasgeräte u. a.) getroffen werden müssen.

Tabelle 3.  
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  bei  $0^\circ$ .

$\text{H}_2\text{O}_2$		$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ anhydr.		Mol- verhältnis Phosphat: $\text{H}_2\text{O}_2$	Löslichkeits- zunahme an Gesamt- phosphat ‰
g in 1000 g Lösung	Mol auf 1000 g Wasser	g in 1000 g Lösung	Mol auf 1000 g Wasser		
—	—	16,05	0,1148	—	—
2,501	0,0750	16,52	0,1186	1 : 0,63	3
7,132	0,2149	17,42	0,1258	1 : 1,71	10
9,349	0,2825	17,89	0,1294	1 : 2,18	13
12,88	0,3910	18,60	0,1353	1 : 2,98	18
16,33	0,4977	19,23	0,1405	1 : 3,54	22

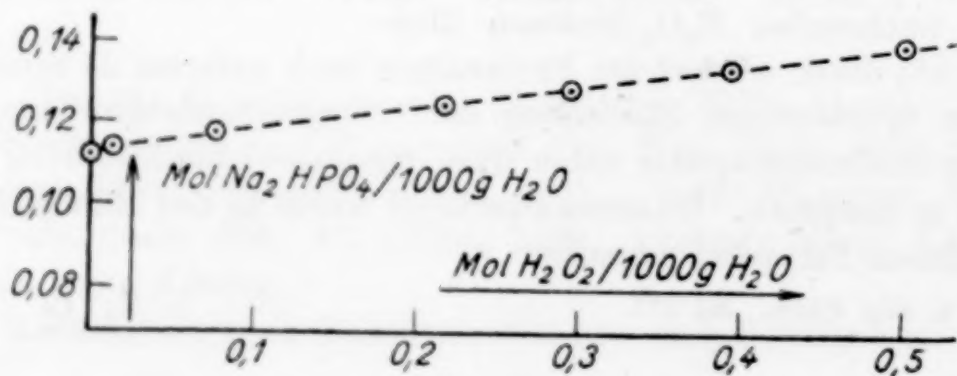


Fig. 3.



Tabelle 4.  
 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2$  bei  $0^\circ$ .

$\text{H}_2\text{O}_2$		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ anhydr.		Mol- verhältnis Phosphat: $\text{H}_2\text{O}_2$	Löslichkeits- zunahme an Gesamt- phosphat %
g in 1000 g Lösung	Mol auf 1000g Wasser	g in 1000 g Lösung	Mol auf 1000g Wasser		
—	—	21,87	0,0840	1 : 0	—
5,107	0,1509	24,60	0,0949	1 : 1,56	13
5,795	0,1714	25,06	0,0966	1 : 1,78	15
9,430	0,2798	27,10	0,1047	1 : 2,86	25
13,45	0,4006	29,80	0,1154	1 : 3,46	38
20,82	0,6250	34,75	0,1353	1 : 4,61	61
24,40	0,7352	37,66	0,1471	1 : 4,99	75

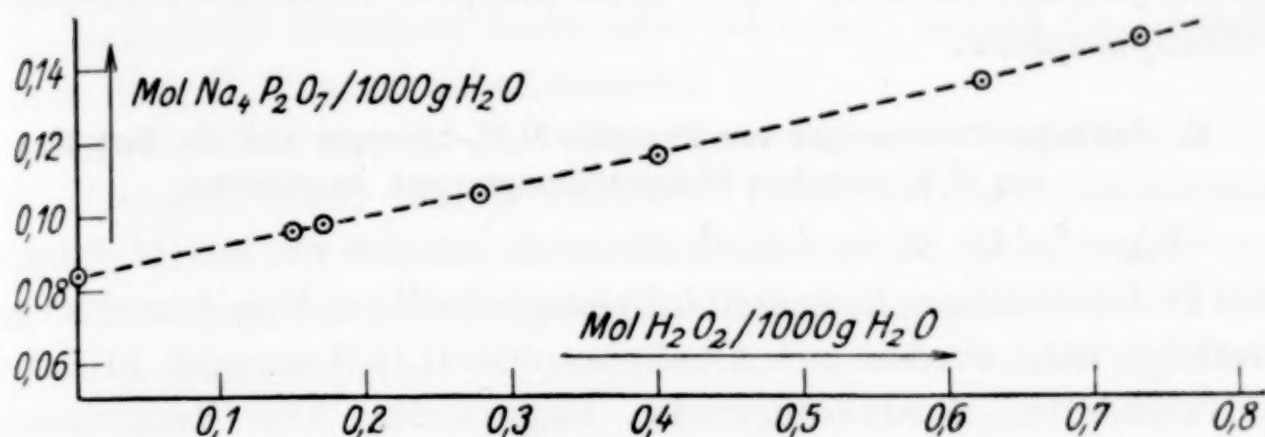


Fig. 4.

In allen drei Fällen deuten die mit dem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zusatz wachsenden Phosphatlöslichkeiten auf die Bindung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an die gelösten Phosphate hin. Bei den unterschiedlichen Löslichkeiten der drei untersuchten Phosphate in reinem Wasser lassen sich die prozentischen Zunahmen nach Maßgabe des Phosphat :  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molverhältnisses nicht unmittelbar vergleichen. An  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$  ist bei etwas höherer Anfangskonzentration, unter dem gleichen molaren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Überschuß, der Löslichkeitszuwachs, also auch die Anlagerung von Wasserstoffperoxyd, geringer als am Na-Pyrophosphat. Für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ist angesichts der etwa zehnfach höheren Anfangskonzentration (etwa 1 m) beim Molverhältnis 1 : 2 die Löslichkeit beträchtlich (über 80%!) gestiegen. In zehntelmolarer Lösung dürfte wohl aber die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bindung hinter derjenigen beim sekundären Na-Phosphat und mehr noch hinter der am Pyrophosphat zurückbleiben.

Die Bodenkörper — am Schluß jeder der Versuchsreihen bei  $0^\circ$ , d. h. unter Außenkühlung der Schottglasfilternutsche, scharf abgesaugt und abgepreßt, hernach rasch zwischen Filterpapier getrocknet und analysiert — erwiesen sich als die nahezu reinen Ausgangssalze  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Geringe, den Kristallwassergehalt überschreitende Mehrbeträge an

Wasser und geringe Mengen  $\text{H}_2\text{O}_2$  rührten wahrscheinlich nur von oberflächlich anhaftender — oder eingeschlossener — Mutterlauge her. In den Bodenkörpern findet sich also bei den von uns angewandten Peroxydkonzentrationen praktisch kein  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebunden vor.

Quantitative Schlüsse auf die Art der Bindung, d. h. auf die stöchiometrische Natur der Anlagerungsprodukte in der Lösung, wie sie etwa aus der Löslichkeitserhöhung schwerlöslicher Salze bei komplexbildenden Zusätzen gewonnen worden sind<sup>1)</sup>, lassen sich aus den vorstehenden Löslichkeitsversuchen nicht ziehen, denn die erste Voraussetzung derartiger Berechnungen, Löslichkeitsprodukte, gelten ja nicht für Salze von so hoher Löslichkeit wie die vorliegenden Alkaliphosphate.

#### **B. Gefrierpunktmessungen von Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen und die Verteilung von $\text{H}_2\text{O}_2$ zwischen Phosphatlösungen und Amylalkohol.**

Diese beiden Methoden, nach denen der eine von uns (M.)<sup>2)</sup> früher die Perboratbildung in wasserstoffperoxydhaltigen Monoboratlösungen verfolgt hat, wurden auf Alkaliphosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen in nahezu unveränderter Ausführungsweise angewandt. Die Versuchsdaten selbst und ihre Auswertung sollen an dieser Stelle nicht wieder gegeben werden, da Herr HUSAIN auf unsere Anregung hin unsere Gefrierpunkts- und Verteilungsgleichgewichtsmessungen teilweise wiederholt und wesentlich erweitert hat; er wird darüber in der anschließenden Mitteilung dieses Zeitschriftenheftes berichten. Wir erwähnen hier nur kurz einige Ergebnisse.

Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen zeigen mit ansteigender Phosphatkonzentration und mit wachsendem molaren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Überschuß über das Alkaliphosphat eine zunehmende Verringerung der osmotischen Konzentrationen gegenüber den theoretischen, die sich im Fall ausbleibender Anlagerung additiv aus den einzelnen osmotischen Konzentrationen der Komponenten berechnen lassen — also eine zunehmende  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bindung an die Ionen des gelösten Phosphates. Beispielsweise entspricht bei 0,11 m  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und molar-fünffacher  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Menge (0,55 m  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) die Gefrierpunktmessung einer Anlagerung von etwa 0,4 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 1 Mol  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Die Versuche am primären Kaliumphosphat erstrecken sich aus Gründen der Löslichkeit in weit höhere Phosphatkonzentrationen; in 0,4 m  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ —0,8 m  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen sind noch nicht 0,20 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$

<sup>1)</sup> Vgl. KOLTHOFF, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 45 (1926), 607.

<sup>2)</sup> Z. phys. Chem. 105 (1923), 415 ff.



auf ein Formelgewicht Phosphat gebunden, während in 0,1 m  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ —0,2 m  $\text{H}_2\text{O}_2$  (also beim gleichen Molverhältnis, aber niedriger Gesamtkonzentration) bereits von einem Mol Phosphat 0,17 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  festgehalten werden. Unter gleichen Konzentrationen zeigt also die Sekundär-Na-Phosphatlösung ein stärkeres  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bindungsbestreben als die des primären Kaliumsalzes.

Zu ähnlichem Ergebnis führen die Verteilungsversuche, welche direkt die Anteile freien und gebundenen Wasserstoffperoxydes in den Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen feststellen lassen, wenn auch bei der prinzipiellen Verschiedenheit beider Meßmethoden und bei ihren unvermeidlichen methodischen Fehlern die zahlenmäßige Übereinstimmung ihrer Resultate nicht sehr befriedigt, worauf die folgende Arbeit von S. HUSAIN näher eingehen wird.

Im Anschluß an die Verteilungsmessungen wurde versucht, aus den Beträgen freien und gebundenen Peroxydes den Anlagerungsvorgang selbst zu fassen, d. h. die Zahl der in den Anlagerungsprodukten auf ein Formelgewicht Phosphat vorhandenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekeln festzustellen. Wir nahmen die beiden möglichen Reaktionen an:

I.  $\text{Phosphation} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons (\text{Phosphation} \cdot \text{H}_2\text{O}_2)$   
 und II.  $\text{Phosphation} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons (\text{Phosphation}, 2\text{H}_2\text{O}_2)$   
 und stellten nach dem Massenwirkungsgesetz die beiden Zerfallskonstanten auf:

$$K_I = \frac{[\text{Phosph.}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Phosph.} \cdot \text{H}_2\text{O}_2]} \quad \text{und} \quad K_{II} = \frac{[\text{Phosph.}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{Phosph.} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2]}.$$

Dabei wurde bewußt der Fehler begangen, mit Bruttokonzentrationen der unveränderten und der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -bindenden Phosphationen zu rechnen, statt mit den Ionenaktivitäten. Die Aktivitätskoeffizienten der Phosphate sind bisher nicht bekannt; immerhin dürfte ihre Vernachlässigung nicht stark ins Gewicht fallen, da sie im Zähler wie im Nenner in gleicher Größe einzusetzen wären. Die somit für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei wechselnden Konzentrationen berechneten Werte  $K_I$  bzw.  $K_{II}$  stimmen weder nach der Annahme I noch nach der Annahme II befriedigend unter sich überein, so daß nicht über die Gültigkeit einer der beiden Voraussetzungen streng entschieden werden kann; am ehesten deuten die Zahlen beim primären K-Phosphat auf den Vorgang I (Bindung von 1  $\text{H}_2\text{O}_2$  an ein  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ ) hin. Ebenso wenig ist daher auch zu erkennen, ob, wie angenommen, in Lösung die Wasserstoffperoxydaddition an den Phosphatanionen stattfindet, oder ob sie teilweise oder ausschließlich

an den Alkalikationen, etwa in Analogie zu deren Hydratation, erfolgt.

Wichtig ist jedenfalls, daß in Phosphatlösungen, selbst bei hohen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Überschüssen, dessen Anlagerung nicht umfangreich ist, viel geringer als etwa unter vergleichbaren Konzentrationsbedingungen in Monoborat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -lösungen.<sup>1)</sup> Dieser Befund erinnert an die Verhältnisse in Natriumcarbonat-Wasserstoffperoxydlösungen, wo LE BLANC und ZELLMANN<sup>2)</sup> kryoskopisch eine Peroxydbindung nur zu wenigen Prozenten nachweisen konnten. Auf die Ähnlichkeit zwischen den entsprechenden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Additionsprodukten in festem Zustand, dem von TANATAR<sup>3)</sup> aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  dargestellten „Percarbonat“  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  mit unseren Wasserstoffperoxydphosphaten kommen wir später zurück.

### III. Darstellung der festen Wasserstoffperoxyd-Phosphat-Verbindungen.

Die vorangehenden Löslichkeitsversuche ließen bereits erwarten, daß die gesuchten Verbindungen nicht als schwerer lösliche Salze aus gemischten Lösungen ihrer Komponenten Phosphat und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (etwa wie Natriumperborat) direkt auskristallisieren können; wurden doch selbst bei hohen Peroxydüberschüssen stets die nahezu  $\text{H}_2\text{O}_2$ -freien Phosphate bzw. Phosphathydrate als Bodenkörper festgestellt. Tatsächlich haben auch die bisherigen Bearbeiter dieses Gebietes andere Darstellungswege eingeschlagen: vorsichtiges Einengen der Ausgangslösung auf dem Wasserbad bis zur Trockne (RUDENKO l. c.); Ausfällen in der Kälte mit Alkohol (PETRENKO l. c., RUDENKO, Patent Chem. Werke Dr. H. BYK u. a.); Eindunsten der Lösungen im Vakuum über Trockenmitteln (HUSAIN und PARTINGTON, l. c.).

#### Peroxydsalze des sekundären Natriumphosphates.

Vorversuchen zufolge erschien es ratsam, wegen der Zersetzlichkeit des Wasserstoffperoxydes erhöhte Temperaturen zu vermeiden; statt im Vakuum nahmen wir die Eindunstung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Phosphatlösung bei Zimmertemperatur in gut getrocknetem Luftstrom vor und erhielten eine wohl definierte Verbindung  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

Apparatur (Fig. 5): Als Reaktionsgefäß diente, um dem Luftstrom eine möglichst große Flüssigkeitsoberfläche zu bieten, eine große Kristallisierschale R,

<sup>1)</sup> Z. phys. Chem. 105 (1922), 426.

<sup>2)</sup> LE BLANC und ZELLMANN, Z. Elektrochem. 29 (1923), 194.

<sup>3)</sup> TANATAR, Ber. 32 (1899), 1544,



auf die eine zentrisch durchbohrte Glasplatte aufgeschliffen war. Einfetten der Schliffflächen genügte vollkommen zur Abdichtung. Die Trocknung und mechanische Reinigung des Luftstroms (Glaswolle und Watte) ist aus der Figur ersichtlich; die Luftgeschwindigkeit wurde an der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Waschflasche kontrolliert. Das

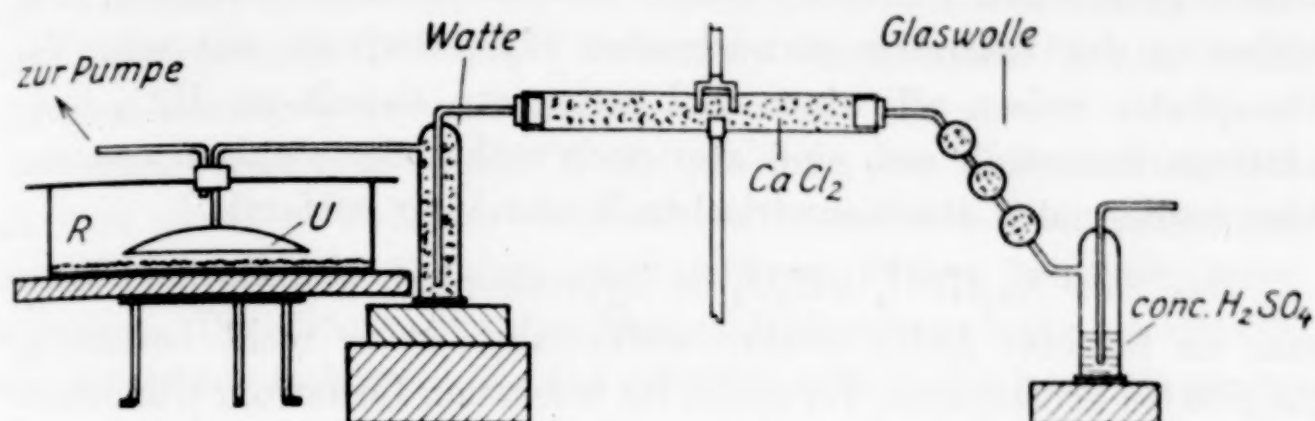


Fig. 5.

Uhrglas  $U$ , das vom erweiterten Ende des Lufteintrittsrohres getragen wird, bewirkt eine gleichmäßige Trocknung des gesamten Schaleninhalts.

Ansatz: etwa 25–30 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dazu der jeweilige molare Überschuß  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Form von Perhydrol (30%ig) und so viel Wasser, daß alles Salz bei Zimmertemperatur gelöst wird.

Im Verlauf der Eindunstung in mäßig raschem Luftstrom geht die anfangs ziemlich leicht flüssige Lösung in einen zähflüssigen Zustand über, aus dem sich dann das feste Reaktionsprodukt kristallin abzuscheiden beginnt. Dieses wird so lange weiter getrocknet, bis die letzten Flüssigkeitsreste verschwinden und das farblose Salz eben oberflächlich zu verwittern beginnt. Beschleunigt wird die Kristallisation, wenn man die erst erhaltene sirupöse, fadenziehende Masse kräftig mit Glasspatel durcharbeitet: dann wird sie in wenigen Minuten trübe und verwandelt sich in einen noch etwas feuchten Kristallbrei. Versuchsdauer: 10–14 Tage.

Tabelle 5.

Ansatz $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{aq} : \text{H}_2\text{O}_2$	Reaktionsprodukt					
	gefunden			Mol.-Verhältnis		
	$\frac{\text{g}}{\text{g}}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\frac{\text{g}}{\text{g}}$ $\text{H}_2\text{O}_2$	$\frac{\text{g}}{\text{g}}$ $\text{H}_2\text{O}$ (Rest)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 :$	$\text{H}_2\text{O}_2 :$	$\text{H}_2\text{O}$
1 : 10	64,20	31,81	3,99	1 :	2,07:	0,49
1 : 5	63,37	30,97	5,66	1 :	2,04:	0,70
1 : 3	65,01	31,66	3,33	1 :	2,03:	0,40
nach weit. Trocknen	68,34	31,64	(0,02)	1 :	1,94:	0,00
theoretisch für $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	67,62	32,38 (15,23% akt. 0)	0,00	1 :	2,00:	0,00

Wie Tab. 5 zeigt, ist zur Darstellung gar kein großer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Überschuß erforderlich; es genügt das Ausgangsverhältnis  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 3$ . Bei der Entfernung der letzten geringen Wasseranteile geht schon ein wenig vom Wasserstoffperoxyd verloren. Die bisher in der Literatur verzeichneten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Derivate des sek. Na-Phosphates weisen alle einen viel geringeren Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. aktivem Sauerstoff auf, sind also noch mehr oder weniger von der hier vorliegenden stöchiometrischen Verbindung entfernt.

Das Salz  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  ist hygroskopisch und zerfließt langsam an feuchter Luft; trocken aufbewahrt ist es recht beständig. Es gibt bei achttägigem Verweilen im trockenen Luftstrom (Eindunstapparat) nur unwesentlich  $\text{H}_2\text{O}_2$  (etwa als  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$ ) ab. Ein Präparat  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 1,94\text{H}_2\text{O}_2$  zeigte nach 6 Monaten Stehen im Schwefelsäureexsiccator noch die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 1,92\text{H}_2\text{O}_2$ . Dem mikroskopischen Aussehen und besonders dem DEBYE-SCHERRER-Röntgenogramm nach unterscheidet sich das Salz durchaus vom Sekundärphosphat-dihydrat  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; auch dies ist ein Hinweis auf das Vorliegen eines definierten chemischen Individuums. Die hier und später erwähnten Röntgengitterbilder hat, uns zu Dank verpflichtend, Herr Dipl.-Ing. O. FISCHER im Röntgenlaboratorium der hiesigen Hochschule (Leiter: Prof. Dr. G. WIEDMANN) ausgeführt.

Wie angesichts unserer Löslichkeitsversuche (s. o.) nicht wunderlich ist, gelingt die Darstellung dieses „Perphosphates“ nicht durch Abkühlen gemischter Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen unter  $0^\circ$ , selbst nicht bei hohem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt (bis zu 15 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf ein  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ !); stets scheidet sich ein fast reines Sekundärphosphat-12-Hydrat ab. Hiernach erscheint es auf den ersten Blick merkwürdig, daß das vorbeschriebene Eindunstverfahren direkt zum Peroxydsalz führt, ohne daß zwischendrein das Muttersalz  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$  selbst auszukristallisieren braucht. Dies rührt offenbar daher, daß sich die einzuengende Lösung zunächst am reinen Phosphat sättigt und übersättigt. Mit fortlaufender Wasserverdunstung, also mit zunehmender Konzentrierung schreitet aber die Anlagerung des Wasserstoffperoxydes immer weiter voran, so daß schließlich in dem zähflüssigen Stadium die Lösung neben gelöstem Peroxydphosphat nur wenig Wasser (neben überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) als Lösungsmittel mehr enthält, so daß sie also nun auch an Peroxydsalz stark übersättigt ist, welches beim Stören durch Glasspatel nun mit anhaftender Mutterlauge kristal-



lisieren kann. Die zu erwartende Abscheidung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  wird bei diesem Prozeß also gleichsam übergangen.

Neben dem Eindunsten wurde zur Darstellung die Fällung mit Alkohol untersucht, die in anderen Fällen leicht lösliche oder kristallisationsträge Persalze [Perborate, Percarbonate<sup>1)</sup>] aus ihren wäßrigen Lösungen gewinnen läßt.

Versetzt man eine  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ -Lösung vom Molverhältnis 1:5 mit dem gleichen Volumen Alkohol, so trennt sich das momentan trübmilchigwerdende Gemisch nach einigem Stehen scharf in zwei Schichten. Die untere, ölig-dickflüssige Bodenphase läßt sich mittels Scheidetrichter isolieren; aus ihr scheidet sich weder nach längerem Warten noch beim Impfen mit dem anderweit gewonnenen Persalz ein solches ab, ebensowenig durch Rühren oder starke Abkühlung, wobei vielmehr reines Phosphathydrat ausfällt und die anfangs viskose Lösung wieder dünnflüssig wird. Immerhin muß in der öligen Abscheidung eine Phosphat-Wasserstoffperoxydverbindung vorliegen, denn das reine sekundäre Phosphat wird aus seinen Lösungen durch Alkohol sofort kristallin niedergeschlagen, und eine rohe Analyse der zähflüssigen Phase ergab sowohl  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , beide nahezu im Molverhältnis 1:2 (1:1,85). Eine genaue Analyse derselben ist sehr schwierig, da sie in Berührung mit Glasflächen stark unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird. Wir nahmen die Fällung schließlich in einer etwas weiteren Bürette vor, ließen nach einigem Durchmischen die untere Schicht gut absitzen, zapften durch den Hahn Proben in austarierte, bereits halb mit Wasser gefüllte Wägegläser ab und konnten so — vor allem durch das sofortige Verdünnen — die Zersetzung einigermaßen vermeiden.

Der Analysenbefund:

	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O (Rest)}$
gef. . . . .	35,72 %	16,69 %	47,59 %
Molverhältnis	1	: 1,95	: 10,50

kommt einer Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : 2\text{H}_2\text{O}_2 : 10\text{H}_2\text{O}$  nahe; der etwas zu hohe, als Rest gefundene Wasserbetrag erklärt sich wohl aus einer geringen Inhomogenität der Fällung, in der kleine Mengen der wäßrig-alkoholischen Oberschicht emulgiert zu sein scheinen.

Wenn man — und davon wird unten näher zu sprechen sein —

<sup>1)</sup> Zusammengestellt in der Arbeit von LE BLANC und ZELLMANN, Z. Elektrochem. 29 (1923), 179, 192.

die Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbindungen als kristallwasserstoffsuperoxydhaltige Salze ansehen darf, so bestehen anscheinend Beziehungen zwischen sek. Na-Phosphat-2-Hydrat  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und dem neu erhaltenen Körper  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  einerseits — zwischen dem Zwölfhydrat  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  und dem Gebilde  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  auf der anderen Seite. Als ein Salz dieser letzteren Zusammensetzung, aber geschmolzen im eigenen Kristallwasser, wäre die durch Alkohol ausgefällte Schicht vorzustellen. Seine Überführung in festen Zustand gelingt nicht. Dunstet man aber vorsichtig das Öl im trocknen Luftstrom (Apparatur wie oben) ein, so gibt es sein Wasser ab und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  kristallisiert aus. Der Peroxydgehalt ist allerdings etwas geringer (gef. etwa 1,6 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 1 Phosphat), da unterdeß ein Teil der ursprünglichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Menge (Verh. 1 : 1,95) unvermeidlich durch Zersetzung verloren geht.

#### $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbindungen von $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Aus  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösungen scheidet sich, obwohl hier die hohe Phosphatlöslichkeit von vornherein die Wasserstoffperoxydbindung in der Lösung begünstigt, nach Alkoholzugabe keine entsprechende peroxydhaltige Bodenflüssigkeit ab; lediglich reines Primärphosphat kristallisiert aus. Beim Einengen von  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösungen in der oben beschriebenen Apparatur durchlaufen diese auch keinen zähflüssigen Zustand; viel eher beginnt hier die Kristallisation; und unter Trocknung bis zum Beginn des Verwitterns erzielen wir  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltende Produkte:

Tabelle 6.

Ansatz $\text{KH}_2\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$	Reaktionsprodukte			Molverhältnis $\text{KH}_2\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2$
	Gefunden			
	% $\text{KH}_2\text{PO}_4$	% $\text{H}_2\text{O}_2$	% $\text{H}_2\text{O}$	
1 : 5	78,96	19,74	1,30	1 : 1,00 : 0,12
1 : 2	75,93	23,05	1,02	1 : 1,21 : 0,10

Bisweilen ergeben sich, namentlich bei höherer Raumtemperatur, überhaupt keine Peroxydverbindungen, sondern nur mehr oder weniger reines Primärphosphat. Deshalb empfiehlt es sich, durch Wasserkühlung das Reaktionsgefäß und besonders den trocknenden Luftstrom möglichst unter  $16^\circ\text{C}$  zu halten. Großer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Überschuß im Ansatz ist auch hier nicht nötig.

Mit der schwierigen und offenbar noch manch anderen Zufälligkeiten unterworfenen Darstellung und mit der nicht genau wieder-



kehrenden stöchiometrischen Zusammensetzung ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}_2$ ?) geht die Unbeständigkeit dieses Peroxydsalzes Hand in Hand. Bei längerem Verweilen in der Trockenapparatur nimmt der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt beträchtlich ab, von 1,21 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  (bezogen auf 1  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) nach 3 Tagen auf 0,84  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nach 5 Tagen auf 0,53  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nach 10 Tagen auf nur mehr 0,10  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

HUSAIN und PARTINGTON (l. c.) geben ein Produkt  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}_2$  von ebenfalls geringer Beständigkeit an. Die Zahl 1,25 entspricht dem Befund an aktivem Sauerstoff. Leider wird die vollständige Analyse (Phosphatgehalt!) nicht mitgeteilt, so daß vorerst schwerlich zwischen den Formeln  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \sim \text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}_2 \sim \text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$  (beide letztere wohl unwahrscheinlicher!) entschieden werden kann.

Von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  war unter verschiedensten Arbeitsbedingungen ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -Überschüssen) beim Eindunsten kein  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Derivat zu gewinnen; das Wasserstoffperoxyd verschwand und der Trockenkörper erwies sich als das ursprüngliche Phosphathydrat mit wenig oberflächlich anhaftendem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ein ähnlich verunreinigtes primäres Na-Phosphat, keine wirkliche  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbindung ist sicher auch das von ASCHKENASI patentschriftlich angeführte Reaktionsprodukt mit 2% aktivem Sauerstoff.

$\text{K}_2\text{HPO}_4$  hingegen liefert beim Eindunstversuch, sogar ohne besondere Kühllhaltung, ein Wasserstoffperoxydsalz.

Tabelle 7.

Ansatz $\text{K}_2\text{HPO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 \sim 1 : 5$	Reaktionsprodukt			Molverhältnis $\text{K}_2\text{HPO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$	
	Gefunden				
	% $\text{K}_2\text{HPO}_4$	% $\text{H}_2\text{O}_2$	Rest %		
Nach augenscheinlichem Trocknen . . . . .	61,07	31,93	(7,00)	1	: 2,68
Nach weiteren 6 Tagen	63,10	31,07	(5,83)	1	: 2,52
Nach 29 Tagen . . . . .	64,26	29,74	(6,00)	1	: 2,37
Nach 36 Tagen . . . . .	65,13	29,36	(5,61)	1	: 2,30

Das Produkt ist ziemlich beständig und entspricht, vor allem während der ersten Wochen des ausgedehnten Versuches, nahezu der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}_2$ . Es ist allerdings, wie die Restbeträge der  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ - und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Prozente gegen 100% erkennen lassen, nicht ganz rein. Dies rührt daher, daß kein reines sekundäres K-Phosphat als Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, sondern ein

Handelsprodukt von 92,8%  $K_2HPO_4$ ; 5,0%  $KH_2PO_4$  und 2,2%  $H_2O$  verwandt wurde. Der geringe Anteil an primärem Phosphat verursacht im Reaktionsprodukt offenbar durch  $H_2O_2$ -Anlagerung seinerseits zunächst die hohe Verhältniszahl 2,68 Mol  $H_2O_2$  auf 1 Mol  $K_2HPO_4$ . Da aber, wie oben gezeigt, das Peroxydsalz des primären Kaliumphosphates sehr leicht zerfällt, dürfte es im vorstehenden Versuch nach einer oder 2 Wochen der fortgeführten Trocknung bereits völlig zerstört sein; das beibehaltene Wasserstoffperoxyd gehört nur mehr in unvergleichbar beständigerer Bindung dem sek. K-Phosphat zu, nahezu im Molverhältnis 2,5 zu 1.

HUSAIN und PARTINGTON (l. c.) erhielten ein gleiches Salz  $K_2HPO_4 \cdot 2,5 H_2O_2$  (der Analysenbefund entspricht  $K_2HPO_4 : H_2O_2 = 1 : 2,58$ ), das sehr stabil sein soll.

Endlich seien in diesem Zusammenhang die **Wasserstoffperoxyd-derivate der** (quartären) **Alkalipyrophosphate** erwähnt:

$Na_4P_2O_7 \cdot 3 H_2O_2$  ist im Patent der Ges. f. chem. Ind. Basel<sup>1)</sup> mit 27%  $H_2O_2$  (theor. 27,72%) erhalten und beschrieben worden. Herr HUSAIN hat uns das Salz für weitere Versuchszwecke (s. u.) sehr rein nach seinem Eindunstverfahren im Vakuum über Chlorcalcium dargestellt — ein sehr brauchbarer Weg, der im Prinzip von unserer Methode, im getrockneten Luftstrom einzudunsten, wenig verschieden ist, und bei größeren Ansätzen etwa die gleiche Zeit in Anspruch nimmt. Dieses leicht formelgerecht zu gewinnende Peroxyd-Pyrophosphat zeichnet sich durch besondere Stabilität beim Aufbewahren in verschlossenem Gefäß oder über konzentrierter Schwefelsäure aus.

Ansatz: $Na_4P_2O_7 \cdot aq : H_2O_2$ etwa 1:5	Reaktionsprodukt:			Molverhältnis $Na_4P_2O_7 : H_2O_2 : H_2O$
	gefunden			
	$\frac{\%}{Na_4P_2O_7}$	$\frac{\%}{H_2O_2}$	$\frac{\%}{H_2O \text{ Rest}}$	
Gefunden	71,94	27,74	0,32	1 : 3,02 : 0,06
Theoretisch für $Na_4P_2O_7 \cdot 3 H_2O_2$ }	72,28	27,72 (13,04% akt. 0)	0,00	1 : 3,00 : 0,00

Ein entsprechendes  $H_2O_2$ -Salz des Kaliumpyrophosphates haben HUSAIN und PARTINGTON erhalten:  $K_4P_2O_7 \cdot 3 H_2O_2$ ; die mitgeteilte Analyse, umgerechnet auf das Verhältnis  $K_4P_2O_7 : H_2O_2 : H_2O =$

<sup>1)</sup> D.R.P. 293786.



1 : 3,49 : 0,08 läßt richtiger darin eine Verbindung  $K_4P_2O_7 \cdot 3,5H_2O_2$  erkennen; sie soll ebenfalls sehr beständig sein.

Tabelle 8.

Übersicht über die zurzeit bekannten Alkaliphosphat- $H_2O_2$ -verbindungen.

Ausgangsverbindungen	Na	K	zunehmende Molzahl $H_2O_2$ zunehmende Haltbarkeit
primäre Orthophosphate	nicht erhalten (M. u. G.)	$KH_2PO_4 \cdot 1,25H_2O_3$ (H. u. P.) bzw. $KH_2PO_4 \cdot 1H_2O_2$ (M. u. G.)	
sekundäre Orthophosphate	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (M. u. G.)	$K_2HPO_4 \cdot 2,5H_2O_2$ (H. u. P.) (M. u. G.)	
quartäre Pyrophosphate	$Na_4P_2O_7 \cdot 3H_2O_2$ (Ges. Chem. Ind. Basel) (HUSAIN)	$K_4P_2O_7 \cdot 3,5H_2O_2$ (H. u. P.)	

zunehmende Molzahl  $H_2O_2$  →

#### IV. Verhalten und chemische Natur der Phosphat- $H_2O_2$ -Verbindungen.

Die fundamentale Verschiedenheit der hier untersuchten Art von Verbindungen von dem anodisch dargestellten (echten) Perphosphaten, Mono- und Disubstitutionsprodukten des Wasserstoffperoxydes, ist früher schon von RUDENKO (l. c.) und jüngst wieder von HUSAIN und PARTINGTON betont worden. Die genannten Forscher charakterisieren ihre Präparate als Kristallwasserstoffperoxyd enthaltende Phosphate, und zwar auf Grund des Darstellungsweges, der von RIESENFELD angegebenen Jodkaliumprobe, des Verhaltens beim Erhitzen und vor allem der Tatsache, daß diese Verbindungen in ihren wäßrigen Lösungen weitgehend in ihre Komponenten Phosphat und  $H_2O_2$  aufgespalten werden und darin sowohl die typischen Reaktionen der reinen Phosphationen ( $Ag^+$ - und  $Ba^{++}$ -Fällung) wie die freien Wasserstoffperoxydes ( $KMnO_4$ , Äther-Chromsäure, Titansäure) ergeben. Wenn schon diese Merkmale den Unterschied gegen die echten, anodischen Perphosphate klarstellen, so erfordern die aus Phosphaten und  $H_2O_2$  gewonnenen Verbindungen noch eine nähere Kennzeichnung. Perborate z. B. entstehen auch auf rein chemischem Wege durch Umsetzung zwischen  $H_2O_2$  und Monoboraten, geben Jodkalium gegenüber zum Teil nicht die typische Reaktion ( $J_2$ -Abscheidung, ohne  $O_2$ ) echter Mono-Persalze und werden in Lösung gleichfalls teilweise in ihre Bestandteile zerlegt — dennoch hat sie der eine von uns (M.)<sup>1)</sup> in eingehender Begründung

<sup>1)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 101, 129ff.

als Substitutionsprodukte des Wasserstoffperoxydes (in diesem Sinne wäre auch die Bezeichnung als „echte Persalze“ gerechtfertigt), nicht aber als Peroxyhydrate der Monoborate angesprochen. Somit war näher zu untersuchen, ob die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Derivate der Alkaliphosphate ihrer chemischen Natur nach den Perboraten an die Seite zu stellen sind, oder den ausgeprägten Kristallwasserstoffperoxydsalzen, zu denen die WILLSTÄTTER'schen<sup>1)</sup> Anlagerungsprodukte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  und das „Percarbonat“ nach TANATAR<sup>2)</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  gehören.

Die Riesenfeldprobe, die zur eindeutigen Kennzeichnung der Perborate nicht hinreicht, wie andernorts<sup>3)</sup> näher ausgeführt wurde, eignet sich ebenso wenig für die vorliegende Art von Perphosphaten. Zwar verursachen die aus Sekundärphosphat und aus Pyrophosphat erhaltenen festen Salze beim Eintragen in 30%ige KJ-Lösung starke  $\text{O}_2$ -Entwicklung und nur schwache Gelbfärbung; das Derivat des prim. Kaliumphosphates aber setzt neben wenig Sauerstoff intensiv Jod frei — nicht aber, weil es ein „echtes“ Persalz wäre, sondern weil durch gelöstes Primärphosphat die Jodkalilösung schwach sauer wird und in schwach saurem Medium KJ bereits beträchtlich von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert wird.

Ein sicheres Kriterium für Kristallwasserstoffperoxyd, das zuerst WILLSTÄTTER<sup>1)</sup> zur Beschreibung seiner Additionsverbindungen herangezogen hat, ist dessen unzersetzte Abspaltung aus den festen Salzen beim Behandeln mit Äther und beim Erwärmen unter vermindertem Druck.

Tatsächlich gaben die Verbindungen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  bei längerem Schütteln mit Äther merklich  $\text{H}_2\text{O}_2$  an diesen ab — genau wie das TANATAR'sche Percarbonat nach Feststellung von LE BLANC und ZELLMANN<sup>4)</sup>, während dem Perborat  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (wie ebenfalls LE BLANC und ZELLMANN<sup>4)</sup> zeigten) unter gleichen Verhältnissen höchstens spurenweise  $\text{H}_2\text{O}_2$  als solches entzogen wird.

Die Versuche wurden bei 18° in der sonst zu Löslichkeitsbestimmungen dienenden Schüttelapparatur (s. o.) vorgenommen, mit etwa 10 g festem Salz und 150 cm<sup>3</sup> Äther. Dauer des Schüttelns 24 Stunden, des Absitzens 20 Stunden. 50 cm<sup>3</sup> des vorsichtig abpipettierten Äthers wurden in  $\frac{1}{2}$ -Liter-Stopfenflaschen mit reichlich verdünnter Schwefelsäure und Manganosulfatzusatz unter stän-

<sup>1)</sup> WILLSTÄTTER, Ber. **36** (1903), 1828.

<sup>2)</sup> TANATAR, Ber. **32** (1899), 1544.

<sup>3)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **167** (1927), 101, 129 ff.

<sup>4)</sup> LE BLANC und ZELLMANN, Z. Elektrochem. **29** (1923), 194, 196.



digem Durchschütteln des Flascheninhalts — um alles Wasserstoffperoxyd aus der Ätherschicht in die wäßrige Lösung zu „verteilen“ — bis zur bleibenden Rotfärbung titriert.

Permanganatverbrauch beispielsweise:

1. Äther, intensiv über Na-Metall getrocknet,
  - a) 50 cm<sup>3</sup> Äther allein: 0,5 cm<sup>3</sup> n/10-KMnO<sub>4</sub>;
  - b) 50 cm<sup>3</sup> Äther mit Na-Perborat geschüttelt: 0,9 cm<sup>3</sup> n/10-KMnO<sub>4</sub>;
  - c) 50 cm<sup>3</sup> Äther mit Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geschüttelt: 3,1 cm<sup>3</sup> n/10-KMnO<sub>4</sub>.

2. Äther angefeuchtet, aber sorgsamst von freien, ungelösten Wasserteilchen getrennt,

- a) 50 cm<sup>3</sup> Äther allein: 0,5 cm<sup>3</sup> n/10-KMnO<sub>4</sub>;
- b) 50 cm<sup>3</sup> Äther mit Na-Perborat geschüttelt: 1,0 cm<sup>3</sup> n/10-KMnO<sub>4</sub>;
- c) 50 cm<sup>3</sup> Äther mit Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geschüttelt: 51,6 cm<sup>3</sup> n/10-KMnO<sub>4</sub>.

Bei wasserhaltigem Äther tritt also der Unterschied zwischen unseren „Perphosphaten“ und dem Natriumperborat besonders deutlich hervor.

In gleicher Deutlichkeit erwiesen sich unsere Peroxydphosphate als Kristallwasserstoffperoxydsalze bei Untersuchung ihrer thermischen Zersetzung, wozu wieder die beiden bestdefinierten Verbindungen Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> benutzt wurden.

#### Thermische Zersetzung von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

##### a) Unter normalem Druck.

Zunächst wurde das Salz in gut — über CaCl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — getrocknetem Luftstrom in einem Kölbchen durch ein Wasserbad erhitzt und der Luftstrom im Anschluß an das Kölbchen durch ein Eisbad-gekühltes U-Rohr, zwecks Abscheidung kondensierbarer flüchtiger Zersetzungsprodukte, hindurchgesaugt. Bei 50°, Versuchsdauer 1 Stunde, erfuhr das Salz von der Anfangszusammensetzung Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·1,78H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (wir verwandten zu diesem Vorversuch ein älteres, bereits leicht verwittertes Präparat) nur geringe Gewichtsverluste; bei 100° eine Stunde erhitzt, sank der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gehalt auf das Molverhältnis 1 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>:0,49H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nach 15 weiteren Stunden (100°) war H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> noch nicht ganz verschwunden, der Rückstand enthielt neben wenig Wasser noch 0,34 Mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 1 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Wasserstoffperoxyd war im Kondensat nicht nachzuweisen, also offenbar vom Luftstrom fortgeführt worden.

##### b) Im Vakuum.

Versuchsanordnung (Fig. 6): Der mit Innenthermometer versehene Zersetzungskolben (etwa 100 cm<sup>3</sup> Inhalt) hängt in einem Ölbad; die tarierte Vorlage wird durch Kältemischung gekühlt. Das benachbarte, gewägte Chlorcalciumrohr dient zum Auffangen von Wasserdampf, der in der Vorlage nicht

mehr niedergeschlagen wird; das zweite (nicht gewägte) lediglich zum Schutz der Apparatur gegen Feuchtigkeitszutritt von der Wasserstrahlluftpumpe her. In der mit Glaswolle gefüllten Kugel im Ansatzrohr des Zersetzungskolbens werden etwa hochgerissene Substanzstaubteilchen zurückgehalten. Vakuum:

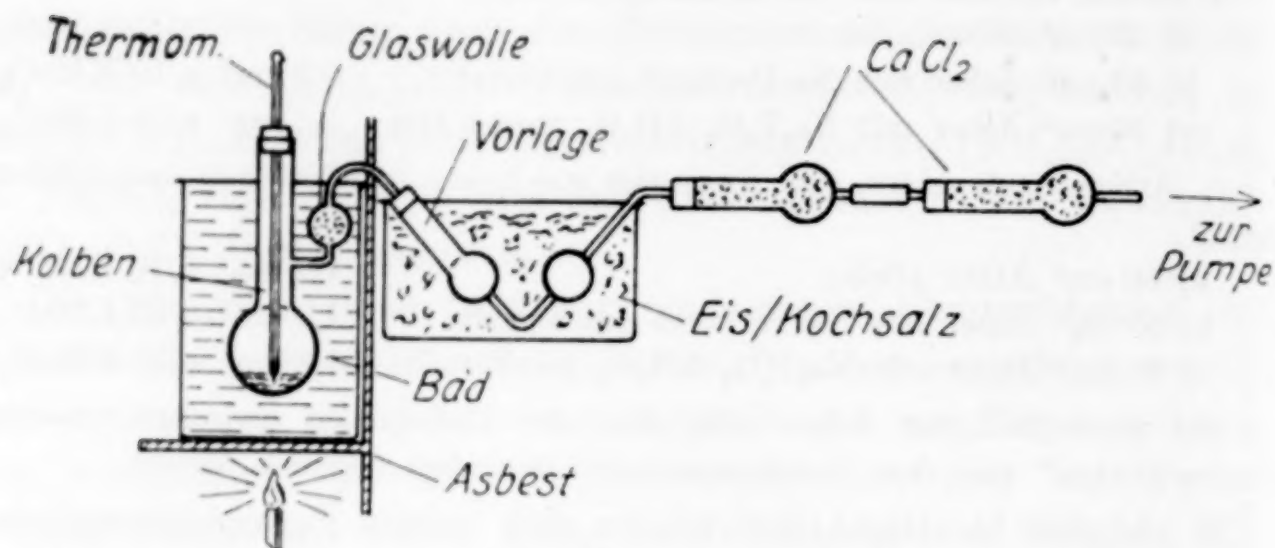


Fig. 6.

etwa 20 mm Hg. Die Erhitzung wurde in mehreren Temperaturstufen und auf jeder mehrere Stunden durchgeführt (vgl. Tab. 9); hernach ließen wir die Apparatur unter Vakuum abkühlen, bestimmten das Kondensat in Vorlage und Chlorcalciumrohr, den Gewichtsverlust der Substanz im Kolben, und an entnommenen Proben deren jeweilige Zusammensetzung.

Bei diesen Versuchen fanden sich merkliche Mengen Wasserstoffperoxyd neben  $\text{H}_2\text{O}$  als Kondensat in der Vorlage. Anfangs beabsichtigten wir, den gesamten Gewichtsverlust der Substanz einwage im Kolben in Beziehung zu setzen zum Gewichtszuwachs des gewägten Chlorcalciumrohres ( $= \text{H}_2\text{O}$ ), zum Befund an  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in der Vorlage und daraus den gasförmig entwichenen Sauerstoff zu berechnen, also eine vollständige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bilanz aufzustellen. Das erwies sich aber als undurchführbar; einmal sind bei den relativ großen Gewichten der Gefäße und den vielfach kleinen Gewichtsunterschieden die Wägefehler nicht unbedeutend, außerdem aber wird im  $\text{CaCl}_2$ -Rohr nicht allein Wasserdampf absorbiert, sondern auch noch etwas Wasserstoffperoxyd, wie am Ende der Versuchsreihe durch Analyse der benutzten Rohrfüllung nachzuweisen war. Infolgedessen wird die vorerwähnte Berechnungsweise hinfällig. Es sollen daher in der folgenden Tabelle nur die Veränderungen des Persalzes im Zersetzungskolben und zur Orientierung nebenher der jeweilige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verlust des Salzes und die im Kondensat bestimmte  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Menge wiedergegeben werden.



Tabelle 9.

	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ -Verlust des Salzes	gefunden im Kondensat
Ausgangssubstanz, angewandt etwa 6 g	% 66,92 M.-V. 1	31,45 : 1,96	1,63 : 0,19		
nach 4 Stunden, 70° etwa 20 mm	% 68,13 M.-V. 1	31,27 : 1,92	0,60 : 0,07	-0,065 g	0,010 g $\text{H}_2\text{O}_2$ 0,115 g $\text{H}_2\text{O}$
weitere 4 Std. 100° 20 mm	% 73,23 M.-V. 1	25,89 : 1,48	0,88 : 0,09	-0,493 g	0,096 g $\text{H}_2\text{O}_2$ 0,218 g $\text{H}_2\text{O}$
weitere 5 Std. 130° 20 mm	% 99,20 M.-V. 1	0,03 : 0,00	0,77 : (0,06)	-1,202 g	0,470 g $\text{H}_2\text{O}_2$ 0,394 g $\text{H}_2\text{O}$
weitere 4 Std. 130° 20 mm	% 99,80 M.-V. 1	0,00 : 0,00	0,20 : (0,02)		

Bis 70° ist der Zerfall noch gering, zwischen 100 und 130° wieder vollständig; und bei 130° bleibt nach den ersten 5 Stunden schon fast reines, nahezu anhydriertes Sekundärphosphat mit wenig Wasser und Spuren  $\text{H}_2\text{O}_2$  zurück, die aber beide unter fortgeführter Vakuumbehandlung bei der gleichen Temperatur vollends verschwinden, ohne daß freilich das Sekundärphosphat bereits weiter in Pyrophosphat anhydriert wird.

#### Thermische Zersetzung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ im Vakuum.

Die Versuchsweise ist die gleiche wie oben; wesentliche Mengen des aus dem Salz entweichenden  $\text{H}_2\text{O}_2$  kehren als solches neben Wasser im Kondensat wieder. Der stärkste Zerfall tritt zwischen 115° und 130° ein. Eigenartigerweise bleibt nach vollständigem Verlust des aktiven Sauerstoffs (150°) nicht genau das anhydrierte Muttersalz  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (wie entsprechend oben  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) zurück, sondern zugleich eine gewisse Menge Wasser, 1,71%, die sich durch weitere Vakuumheizung bei 150° nicht entfernen läßt. In einem etwas abgeänderten Parallelversuch — 8 Stunden Erhitzung bei 130° — erhielten wir gleichfalls einen Rückstand von 98,36%  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , ohne akt. O; mit 1,64%  $\text{H}_2\text{O}$ . Vermutlich wird zu geringem Teile Pyrophosphat bei den genannten Temperaturen durch Wasser, das bei Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht, zu Sekundärphosphat hydratisiert, welches ja, wie der vorangegangene Versuch lehrt, bei 130°, wohl auch bei 150° noch beständig ist. Nach Literaturangaben soll  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erst von 180° ab in Pyrophosphat übergehen. Über die Umwandlung von sek. Na-Phosphat in Pyrophosphat<sup>1)</sup> sind nähere Untersuchungen in Aussicht genommen.

<sup>1)</sup> Vgl. BALAREW, Z. anorg. u. allg. Chem. 88 (1914) 135; 97 (1916) 147.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 177.

Tabelle 10.

	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$ (Rest)	$\text{H}_2\text{O}_2$ -Verlust des Salzes	Gefunden in der Vorlage
Ausgangssubstanz <sup>1)</sup> angew. etwa 9 g	% 71,94 Molverh. 1 :	27,74 3,02 :	0,32 0,06		
3 Stunden 50° Vakuum	72,10 1 :	27,78 3,02 :	0,12 0,02		
3 Stunden 70°	71,99 1 :	27,85 3,02 :	0,16 0,03		
3 Stunden 100°	71,95 1 :	27,32 2,97 :	0,73 0,15		
3 Stunden 115°	72,75 1 :	24,98 2,69 :	2,27 0,46	0,15 g	0,017 g $\text{H}_2\text{O}_2$ 0,067 g $\text{H}_2\text{O}$
3 Stunden 130°	97,50 1 :	2,68 0,22 :	0,00 0	0,96 g	0,344 g $\text{H}_2\text{O}_2$ 0,345 g $\text{H}_2\text{O}$
6 Stunden 150°	98,30 1 :	Spur 0,00 :	1,70 0,26	0,07 g	Spuren

In der Art des thermischen Abbaus unterscheiden sich die Verbindungen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  als ausgeprägte Wasserstoffperoxydsalze durchaus von den Perboraten. Diese geben, wie LE BLANC und ZELLMANN<sup>2)</sup> nachwiesen, im Vakuum erhitzt, überhaupt kein Wasserstoffperoxyd unzersetzt ab. Vielmehr entweicht, wie F. FOERSTER<sup>3)</sup> an Na-Perborat und H. MENZEL<sup>4)</sup> später am K- und Li-Perborat zeigten, dabei ein Teil des aktiven Sauerstoffs gasförmig, ein anderer geht eine eigenartige labile Bindungsform ein, die in Berührung mit Wasser lebhaft Sauerstoff entwickelt; der mehr oder weniger große Rest des aktiven Sauerstoffs bleibt den Salzen bis in wesentlich höhere Temperaturen, 150—200°, noch unverändert erhalten. Die für Perborate bezeichnende innere Umlagerung des akt. Sauerstoffs wurde an unseren Peroxydphosphaten in keiner Weise beobachtet; die intermediären Zersetzungsprodukte beider Versuche, etwa bei 70° und 100°, gaben mit Wasser keine nennenswerte Gasentwicklung.

Hinsichtlich näherer Beziehungen zwischen den molaren Kristallwasserstoffperoxydgehalten der Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbindungen und den Kristallwassergehalten ihrer Muttersalze heben HUSAIN und PARTINGTON (l. c.) sehr mit Recht hervor, daß manche anhydri-

<sup>1)</sup> Darstellung von S. HUSAIN (s. o.).

<sup>2)</sup> LE BLANC und ZELLMANN, Z. Elektrochem. **29** (1923), 194, 196.

<sup>3)</sup> F. FOERSTER, Z. angew. Chem. **34** (1921), 354.

<sup>4)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **167** (1927), 196 ff.



kristallisierenden Phosphate Wasserstoffperoxydderivate liefern ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) — andere Phosphathydrate hingegen Additionsprodukte mit ganz anderer, geringerer oder größerer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekelzahl. Das letztere trifft vor allem für die Pyrophosphate zu. Das höchste Hydrat von  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  führt 3 Mol Wasser; sein Peroxydsalz nach der Darstellung von HUSAIN und PARTINGTON jedoch 3,5 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wiederum existiert das wohldefinierte und sehr beständige Persalz  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ , während als stabiles Hydrat nur  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  bekannt ist und niedere Hydrate nicht zu bestehen scheinen. Die isotherme Entwässerung dieses 10-Hydrates über Phosphorpentoxyd zeigt im Verlauf von 12 Tagen einen stetigen Abbau bis etwa zum Restgehalt eines halben Wassermoleküls und von da ab ein verlangsamtes Entweichen des letzteren, ohne irgendwelche Andeutung auf die Existenz eines 3-Hydrates. Ebensowenig unterscheidet sich das Debye-Scherrerdiagramm eines auf etwa genau 3 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  entwässerten kristallisierten Pyrophosphates von dem des anhydriischen Salzes, was bei einem Trihydrat als ausgeprägtem chemischem Individuum zu erwarten wäre.<sup>1)</sup> Lediglich im Falle des sekundären Natriumphosphates läßt sich, wie oben schon getan, eine Parallele ziehen zwischen dem Dihydrat und dem Persalz  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  und vielleicht, unter Vorbehalt, zwischen seinem 12-Hydrat und dem eigenartigen, durch Alkohol abgeschiedenen Gebilde von der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Weiterhin wäre bei engerer Verwandtschaft zwischen Kristallwasser und Kristallwasserstoffperoxyd neben vollständiger Austauschbarkeit (— die nur an  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zuzutreffen scheint! —) noch ein teilweiser Ersatz des Hydratwassers durch Wasserstoffperoxyd denkbar. Ein solcher, unter Beibehaltung von Wasser, ist aber in keinem Fall festzustellen; die bisher dargestellten festen Na-Perphosphate, denen ja hydratisierte Muttersalze zugrunde liegen, enthalten neben  $\text{H}_2\text{O}_2$  kein Wasser mehr.

Endlich tritt noch folgender Unterschied hervor: Unter den Alkalisalzen des gleichen Anions bilden die Natriumsalze höhere Kristallhydrate als die Kaliumsalze, welche vorwiegend sogar wasserfrei kristallisieren; die Anzahl der Kristallwasserstoffperoxydmoleküle hingegen ist, wie aus der Zusammenstellung am Schluß des III. Abschnitts hervorgeht, beim Kaliumsalz jeder der drei betrachteten

<sup>1)</sup> Dagegen ist das Pulverdiagramm des Persalzes  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  grundverschieden vom Röntgenbild der Entwässerungsstufe  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und des Pyrophosphat-Anhydrids.

Phosphattypen größer als beim entsprechenden Natriumsalz. Auch in wäßriger Lösung erfahren bekanntlich die Na-Salze eine höhere Ionenhydratation als die K-Salze desselben Anions. Wie sich im Gegensatz hierzu die gelösten Phosphate beider Alkalien bei der Anlagerung von Wasserstoffperoxyd verhalten, darüber wird in der folgenden Abhandlung Herr HUSAIN näher berichten.

Trotz dieser vielen starken Verschiedenheiten muß die relativ lockere und teilweise sogar sehr instabile Bindung von Wasserstoffperoxyd an Phosphate mit der Kristallwasserbindung verglichen werden, zumal auch die Art des Alkalikations einen deutlichen Einfluß auf die Anzahl der gebundenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküle ausübt, mag er auch den Regelmäßigkeiten bei den Kristallhydraten entgegenlaufen. Dann ist es aber wohl nicht mehr berechtigt, die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anlagerung im Kristallgitter ohne weiteres den Phosphatanionen zuzuschreiben, die Wasserstoffperoxydphosphate als die Alkalisalze einer neuen komplexen Wasserstoffperoxyd-phosphorsäure zu betrachten, wie man auch in festen Salzhydraten nicht von vornherein das Kristallwasser — als Konstitutionswasser — dem Anion zuordnen darf, sofern solches nicht besonders fest und in Salzen dieses Anions mit wechselnden Kationen in gleicher Molzahl<sup>1)</sup> gebunden vorliegt. Wie am Hydratwasser eines Kristalls sowohl Kation wie Anion teilhaben können, so dürfte womöglich auch Kristallwasserstoffperoxyd nicht allein von den Phosphatanionen, sondern teilweise oder vielleicht ausschließlich von den Alkalianionen gebunden werden. Eine Entscheidung dieser schwierigen Frage kann erst eine vollständige röntgenographische Strukturanalyse der Peroxydphosphate bringen.

Auch in dieser Hinsicht liegen die Verhältnisse bei den Perboraten viel klarer. Sie alle, ob Kalium-, Natrium-, Lithium- oder Ammonperborat, enthalten, unabhängig vom Kation, auf einen Monoboratrest die gleiche Menge aktiven Sauerstoffs; hier besteht zweifellos ein Perboratanion, in dem eine OH-Gruppe des Borations durch die  $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ -Gruppe substituiert ist. Zugleich läßt sich in wäßriger Lösung die chemische Gleichgewichtsreaktion zwischen Perboration und seinen Zerfallsprodukten  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Monoboration an Hand des Massenwirkungsgesetzes verfolgen, wie der eine von

<sup>1)</sup> Wie etwa bei den Pentaboraten.  $\text{KB}_5\text{O}_8$  und  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$  bilden mit  $4\text{H}_2\text{O}$  sehr beständige Hydrate;  $\text{NaB}_5\text{O}_8$  kristallisiert mit  $5\text{H}_2\text{O}$ , von denen nur 1 Molekül leichter abgegeben, die übrigen vier aber ebenfalls sehr fest gebunden werden. 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  müssen deshalb als Konstitutionswasser des Pentaboratamins  $[\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  aufgefaßt werden. Vgl. H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 77 ff.



uns (M.) früher<sup>1)</sup> gezeigt hat. Wenn aber für unsere Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbindungen in festem Zustand einige Analogie zwischen ihrem Kristallwasserstoffperoxyd und zwischen Kristallwasser besteht, dann dürfte vielleicht auch die in Lösung beobachtete Wechselwirkung zwischen den Alkaliphosphaten und Wasserstoffperoxyd mit dem Vorgang der Ionenhydratation verwandt sein — und dann ist es verständlich, daß es nicht gelingt, die Erscheinungen in Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen auf einfache chemische Gleichgewichte zwischen dem Phosphatanion, einem (oder zwei) Wasserstoffperoxydmolekülen und einem „Perphosphation“ zurückzuführen und die Zerfallskonstante des komplexen Ions aufzustellen, wie es von uns zur Auswertung der Verteilungsmessungen versucht wurde.

#### Ergebnisse.

1. Es wurden die Löslichkeiten von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  bei verschiedenen Temperaturen in reinem Wasser, bei  $0^\circ$  außerdem in Wasserstoffperoxydlösungen steigender Konzentration bestimmt. Die beträchtliche Zunahme der Löslichkeiten bei unverändertem Bodenkörper läßt die Entstehung leicht löslicher Reaktionsprodukte aus Phosphat und  $\text{H}_2\text{O}_2$  erkennen.

2. Durch kryoskopische Messungen an Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen und durch Bestimmung der Verteilungsgleichgewichte von Wasserstoffperoxyd zwischen diesen Lösungen und Amylalkohol wurde eine, wenn auch nicht umfangreiche Bindung des Peroxyds an die gelösten Phosphate festgestellt. Der Verlauf des Vorgangs und die Zusammensetzung der Anlagerungsprodukte konnten nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

3. Durch Eindunstung von Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen bei Zimmertemperatur im trocknen Luftstrom wurden die Verbindungen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}_2$  bzw.  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}_2$  dargestellt. Die beiden ersten sind ziemlich beständig; das Derivat des prim. Kaliumphosphates dagegen wenig haltbar. Von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  wurde überhaupt kein Wasserstoffperoxydsalz erhalten.

4. Durch Alkohol wird aus  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung eine dickflüssige, ölige Bodenschicht von nahezu der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ausgefällt; diese läßt sich nicht als solche in festen Zustand bringen, liefert aber beim Eindunsten das Salz  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

<sup>1)</sup> H. MENZEL, Z. phys. Chem. 105 (1923), 427, 433.

5. Die Natur der Wasserstoffperoxydverbindungen der Alkaliphosphate wurde an den beiden bestdefinierten Verbindungen dieser Art,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  (das bereits durch Patent beschrieben ist und von S. HUSAIN nach anderem Verfahren dargestellt wurde) studiert. Beide geben beim Schütteln mit Äther Wasserstoffperoxyd an diesen ab; beim Erwärmen im Vakuum werden sie bis  $70^\circ$  noch kaum angegriffen, bei  $130^\circ$  aber bereits vollständig zu den anhydrischen Muttersalzen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  abgebaut, unter Abspaltung unzersetzten Wasserstoffperoxydes, das sich in der Vorlage auffangen und nachweisen läßt. In diesem Verhalten unterscheiden sich die Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbindungen, deren Verschiedenheit von den anodisch gewonnenen echten Perphosphaten schon länger bekannt ist, von den Alkaliperboraten, und erweisen sich als Kristallwasserstoffperoxydsalze. Die Beziehungen zwischen Hydratwasser und Kristallwasserstoffperoxyd werden erörtert.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. Dr. Ing. F. FOERSTER, in dessen Laboratorium diese Untersuchungen vorgenommen wurden, und der sie mit wertvollem Rat und mit gütigem Interesse begleitet und gefördert hat, sprechen wir auch hier vielen aufrichtigen Dank aus.

*Dresden, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, Oktober 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1928.



## Das Verhalten von Wasserstoffperoxyd in wäßrigen Alkaliphosphatlösungen.

VON SVED HUSAIN.

Mit 4 Figuren im Text.

Jüngere Untersuchungen über die Anlagerungsprodukte von Wasserstoffperoxyd an Phosphate, insbesondere an Alkali-ortho- und -pyrophosphate von HUSAIN und PARTINGTON<sup>1)</sup> sowie die vorangehende Abhandlung von MENZEL und GÄBLER<sup>2)</sup> haben gewisse Beziehungen zwischen der Anzahl der in festem Zustand auf ein Formelgewicht des Phosphates gebundenen  $H_2O_2$ -Moleküle und der Art des Anions einerseits, andererseits auch der Art des Kations erkennen lassen. Die Bindefähigkeit für Wasserstoffperoxyd und auch wohl die Beständigkeit der Additionsverbindungen scheinen einmal in der Reihenfolge: primäres Phosphat—sekundäres Phosphat—Pyrophosphat zuzunehmen, weiter auch in der Richtung Lithium—Natrium—Kalium.

Nach den Feststellungen von MENZEL und GÄBLER<sup>2)</sup> spalten diese kristallwasserstoffperoxydhaltigen Phosphate in ihren wäßrigen Lösungen weitgehend freies Wasserstoffperoxyd ab, wennschon ein geringer, auch in Lösung noch gebundener  $H_2O_2$ -Anteil nach physikochemischen Methoden noch sicher nachgewiesen werden kann. Es stand nunmehr zu untersuchen, ob und wie weit die oben erwähnten Regelmäßigkeiten zwischen  $H_2O_2$ -Bindung, Art des Phosphations und des Kations auch in den wäßrigen Lösungen wiederkehren.

### Experimentelles.

Die vorliegenden Untersuchungen erstrecken sich auf primäres, sekundäres Orthophosphat und auf Pyrophosphat von Natrium und Kalium, nicht aber auf deren tertiäre Phosphate, weil Lösungen von tertiären Phosphaten zufolge ihrer hydrolytisch verursachten hohen Alkalität Peroxyd stark zersetzen und daher für genauere

<sup>1)</sup> S. HUSAIN und PARTINGTON, Trans. Faraday Soc. **24** (1928), 235.

<sup>2)</sup> H. MENZEL und C. GÄBLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 187.

Messungen ungeeignet sind. Nach Möglichkeit wurden reinste Ausgangspräparate gewählt: Perhydrol Merck, analysenrein und säurefrei, primäres und sekundäres Natrium- und Kaliumphosphat und Natriumpyrophosphat, analysenrein KAHLBAUM. Diese Salze wurden zuvor stets auf Reinheit und Wassergehalt geprüft. Nur von Kaliumpyrophosphat war kein Reinstprodukt erhältlich, nur ein weniger reines Handelsprodukt purum von GEHE, Dresden. Es konnte zufolge der außerordentlichen Löslichkeit von  $K_4P_2O_7$  nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden; qualitativ ließen sich zwar keine Fremdstoffe darin nachweisen, dennoch müssen im folgenden die Versuche an K-pyrophosphatlösungen mit gewissem Vorbehalt wiedergegeben werden.

Wie bei früheren Versuchen von H. MENZEL<sup>1)</sup> wurde auch hier durchweg ein besonders sorgfältig gereinigtes Leitfähigkeitswasser verwandt; zum Schutz gegen die katalytische  $H_2O_2$ -Zersetzung wurden alle benutzten Gefäße intensiv gereinigt und ausgedämpft.

Die  $H_2O_2$ -Bindung wurde studiert an Lösungen von den Formelgewichtsverhältnissen: Phosphat :  $H_2O_2$  = 1 : 2 und 1 : 4 auf Grund von Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen und der Verteilungsgleichgewichte von  $H_2O_2$  zwischen Phosphatlösungen und Amylalkohol. Dabei wurde die gleiche Meßmethodik benutzt, wie sie H. MENZEL<sup>2)</sup> früher beschrieben hat. Ebenso wurden die von ihm, bzw. die von ihm und GÄBLER<sup>3)</sup> gewählten Analysenmethoden beibehalten:  $H_2O_2$  wurde mit Permanganat, bei den Verteilungsversuchen jodometrisch; sek. Phosphat mit n/10-Säure gegen Methylorange und prim. Phosphat als Vergleichslösung titriert. Primäres Phosphat wurde abweichend nach der Magnesiamedhode gravimetrisch, Pyrophosphat mit n/10-HCl gegen Dimethylgelb als Indikator volumetrisch bestimmt.

#### A. Kryoskopische Messungen.

Als Gefrierpunktsthermometer diente das von H. MENZEL<sup>4)</sup> vorgeschlagene Molgradthermometer, das vermittels seiner speziellen Skalenteilung ( $1 \text{ Mol}^\circ = 1,860^\circ \text{C}$ ) in Annäherung die direkte Ablesung osmotischer Konzentrationen als Gefrierpunktsdepres-

<sup>1)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 2.

<sup>2)</sup> H. MENZEL, Z. phys. Chem. **105** (1923), 415, 422; Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 8, 31.

<sup>3)</sup> H. MENZEL und C. GÄBLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 187.

<sup>4)</sup> H. MENZEL, Z. Elektrochem. **33** (1927), 63ff.



sionen  $\Delta$  in Mol<sup>0</sup> gestattet. Im übrigen wurde nach dem früher von ihm<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren gearbeitet. Zunächst wurden empirisch die  $\Delta$ -Kurven für die reinen Phosphatlösungen aufgestellt. Über diesen gefundenen Kurven wurden die der 2- oder 4-fachen Molarität an  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsprechenden  $\Delta$ -Beträge für den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt aufgetragen (in reinen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen decken sich ja, wie l. c.<sup>2)</sup> gezeigt ist, weitgehend die analytischen Molaritäten mit den jeweiligen Depressionen in Mol<sup>0</sup>!) — daraus gehen dann die theoretischen Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Depressionskurven hervor, die also beim Ausbleiben einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anlagerung innerhalb der Phosphatlösungen zu erwarten wären. Endlich wurden empirisch an Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gemischen vom Molverhältnis 1:2 oder 1:4 die Depressionen gemessen und in Abhängigkeit der Phosphatkonzentrationen aufgetragen. Sie verlaufen mehr oder weniger unterhalb der theoretischen Gemischkurven. Die Abweichungen beider einander zugeordneter Kurven geben ein Maß für die in Lösung an die Ionen der Phosphate gebundenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anteile.

Da in Lösungen von genau eingestelltem Molverhältnis Phosphat:  $\text{H}_2\text{O}_2$  sich dieses während der längeren Dauer einer Versuchsreihe infolge Zersetzung des Peroxyds ein wenig verändert, wurden die nach der Temperatureinstellung und -ablesung entnommenen Proben sowohl auf Phosphat wie auf Peroxyd analysiert. Um den Betrag, um den der jeweilige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt hinter dem des geforderten Molverhältnisses 1:2 oder 1:4 zurückblieb oder ihn übertraf, wurden die  $\Delta$ -Befunde der Gemische in Molgraden korrigiert, um sie mit den Werten der theoretischen Gemischkurven (Annahme keiner Anlagerung) vergleichen zu können. Dieses Korrekturverfahren erscheint insofern ohne weiteres berechtigt, als die Anlagerung selbst in allen Fällen relativ gering ist, also von kleinen Schwankungen der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalte praktisch nur wenig beeinflußt wird.

Die folgenden Tabellen 1—6 geben die gefundenen  $\Delta$ -Werte, die gemessenen Konzentrationen und die auf das genaue Molver-

Tabelle 1.

 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta$ gef. Mol <sup>0</sup>
0,0334	0,058
0,0700	0,129
0,1306	0,232
0,1742	0,306
0,2264	0,396

Tabelle 1 a.

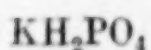
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2$ .

$\Delta$ gef. Mol <sup>0</sup>	Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnis $\text{NaH}_2\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$	$\Delta$ korr. auf Molverhältnis 1:4,00 in Mol <sup>0</sup>
	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{O}_2$		
0,128	0,0215	0,0834	1:3,872	0,131
0,258	0,0434	0,1811	1:4,177	0,251
0,402	0,0673	0,2749	1:4,085	0,396
0,544	0,0923	0,3747	1:4,061	0,539
0,739	0,1252	0,5096	1:4,071	0,730

<sup>1)</sup> H. MENZEL, Z. phys. Chem. **105** (1923), 415, 422; Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 8, 31.

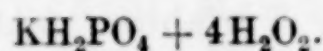
<sup>2)</sup> H. MENZEL, Z. Elektrochem. **33** (1927), 63 ff.

Tabelle 2.



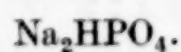
Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>
0,0552	0,100
0,1120	0,205
0,1694	0,295
0,2575	0,435
0,3933	0,637

Tabelle 2a.



$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>	Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnis $\text{KH}_2\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$	$\Delta$ korr. auf Molverhältnis 1 : 4,00 in Mol <sup>o</sup>
	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{O}_2$		
0,071	0,0124	0,0482	1 : 3,894	0,072
0,231	0,0391	0,1566	1 : 4,008	0,231
0,453	0,0783	0,3141	1 : 4,012	0,452
0,622	0,1073	0,4386	1 : 4,086	0,613
0,827	0,1457	0,5827	1 : 4,000	0,827

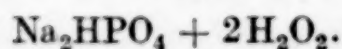
Tabelle 3.



Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>	Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>
0,0214	0,054	0,0978	0,234
0,0516	0,129	0,1118	0,266
0,0731	0,179		

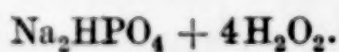
Kryohydratpunkt  $-0,261 \text{ Mol}^o \sim -0,48^\circ \text{C}$ Kryohydratkonz. 0,108 Mol auf 1000 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tabelle 3a.



$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>	Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnis $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$	$\Delta$ korr. auf Molverhältnis 1 : 2,00 in Mol <sup>o</sup>
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{H}_2\text{O}_2$		
0,089	0,0179	0,0404	1 : 2,257	0,084
0,190	0,0396	0,0806	1 : 2,187	0,183
0,280	0,0601	0,1308	1 : 2,176	0,269
0,373	0,0824	0,1776	1 : 2,155	0,360
0,434	0,1034	0,2096	1 : 2,027	0,431

Tabelle 3b.



$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>	Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnis $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$	$\Delta$ korr. auf Molverhältnis 1 : 4,00 in Mol <sup>o</sup>
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{H}_2\text{O}_2$		
0,121	0,0176	0,0723	1 : 4,113	0,119
0,259	0,0398	0,1594	1 : 4,008	0,259
0,373	0,0576	0,2314	1 : 4,018	0,372
0,487 <sub>s</sub>	0,0769	0,3081	1 : 4,009	0,487
0,658	0,1073	0,4229	1 : 3,941	0,664



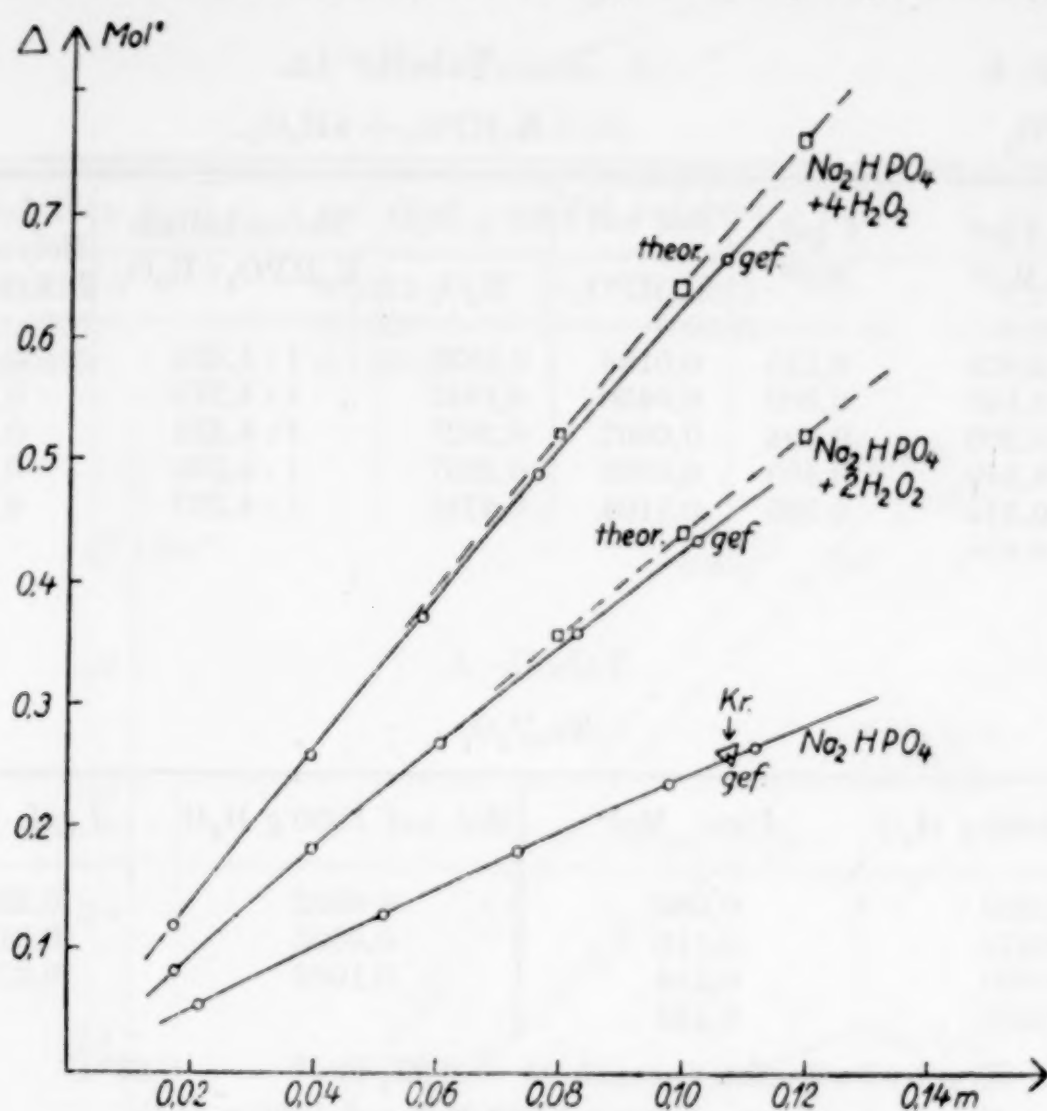


Fig. 1.

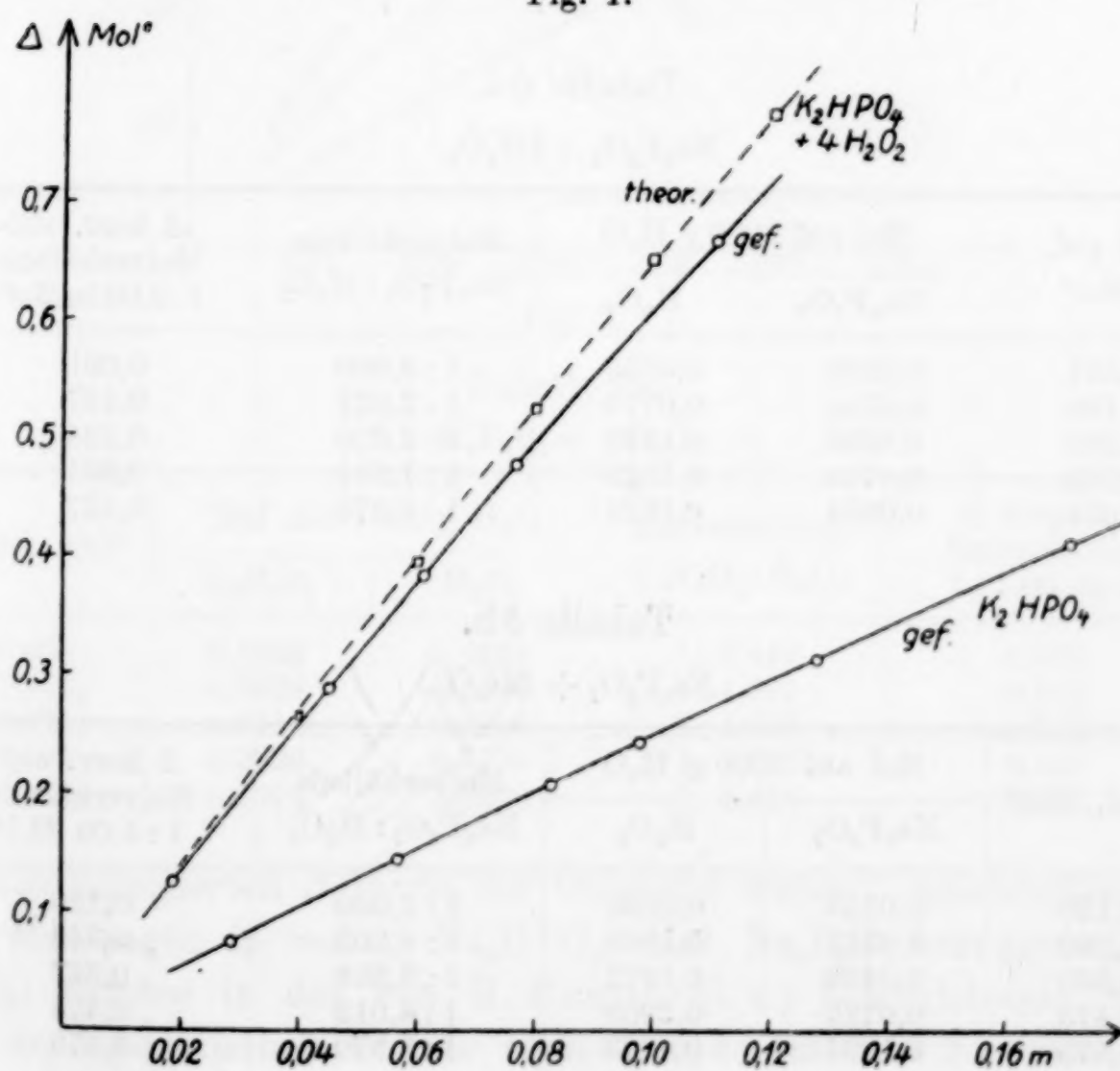
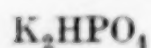


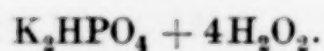
Fig. 2.

Tabelle 4.



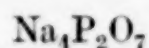
Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>
0,0286	0,076
0,0567	0,145
0,0829	0,206
0,0978	0,240 <sub>5</sub>
0,1280	0,314
0,1708	0,410 <sub>5</sub>

Tabelle 4a.



$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>	Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnis $\text{K}_2\text{HPO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$	$\Delta$ korr. auf Molverhältnis 1 : 4,00 in Mol <sup>o</sup>
	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	$\text{H}_2\text{O}_2$		
0,135	0,0188	0,0833	1 : 4,434	0,127
0,305	0,0450	0,1942	1 : 4,319	0,291
0,404	0,0607	0,2627	1 : 4,331	0,384
0,495	0,0762	0,3237	1 : 4,250	0,476
0,705	0,1104	0,4741	1 : 4,293	0,673

Tabelle 5.

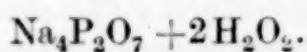


Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>	Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>
0,0260	0,086	0,0802	0,229
0,0374	0,118	0,0905	0,249
0,0500	0,154	0,1003	0,274
0,0602	0,183		

Kryohydratpunkt angenähert  $-0,23_3$  Mol<sup>o</sup>  $\sim -0,43^0$  C

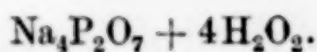
Kryohydratkonzentration 0,082 Mol auf 1000 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tabelle 5a.



$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>	Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnis $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 : \text{H}_2\text{O}_2$	$\Delta$ korr. auf Molverhältnis 1 : 2,00 in Mol <sup>o</sup>
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{H}_2\text{O}_2$		
0,091	0,0168	0,0336	1 : 2,000	0,091
0,198	0,0381	0,0770	1 : 2,021	0,197
0,285	0,0582	0,1170	1 : 2,010	0,284
0,360	0,0764	0,1523	1 : 1,994	0,361
0,424 <sub>5</sub>	0,0924	0,1824	1 : 1,974	0,427

Tabelle 5b.



$\Delta$ gef. Mol <sup>o</sup>	Mol auf 1000 g $\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnis $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 : \text{H}_2\text{O}_2$	$\Delta$ korr. auf Molverhältnis 1 : 4,00 Mol <sup>o</sup>
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{H}_2\text{O}_2$		
0,120	0,0165	0,0660	1 : 4,000	0,120
0,240	0,0342	0,1369	1 : 4,003	0,240
0,340	0,0499	0,1973	1 : 3,994	0,342
0,475	0,0725	0,2909	1 : 4,012	0,474
0,675	0,1094	0,4343	1 : 3,970	0,678



Tabelle 6.  
K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Mol auf 1000 g H <sub>2</sub> O	Δ gef. Mol <sup>o</sup>	Mol auf 1000 g H <sub>2</sub> O	Δ gef. Mol <sup>o</sup>
0,0133	0,0515	0,0672	0,2360
0,0367	0,1325	0,0885	0,3045
0,0493	0,1765		

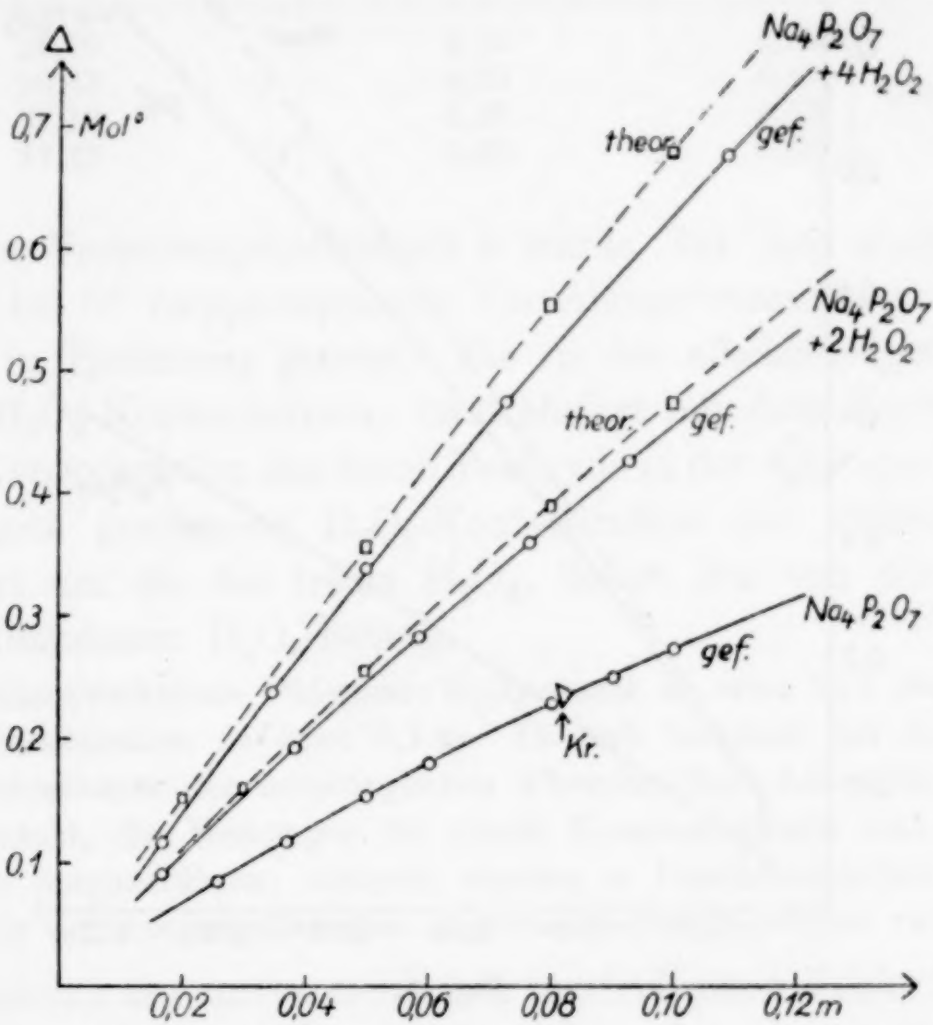


Fig. 3.

Tabelle 6a.  
K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 4H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Δ gef. Mol <sup>o</sup>	Mol auf 1000 g H <sub>2</sub> O		Molverhältnis K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Δ korr. auf Molverhältnis 1 : 4,00 Mol <sup>o</sup>
	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
0,084	0,0102	0,0454	1 : 4,446	0,079
0,252 <sub>5</sub>	0,0328	0,1406	1 : 4,281	0,243
0,374	0,0515	0,2216	1 : 4,309	0,358
0,578	0,0826	0,3570	1 : 4,322	0,551
0,716	0,1056	0,4560	1 : 4,318	0,682

hältnis korrigierten Δ-Werte der Gemische wieder. Anschließend an die Messungen in reinen Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>- und Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösungen (ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) wurden in der von H. MENZEL (l. c.) beschriebenen Weise die kryohydratischen Punkte nach Temperatur und Konzentration

ermittelt. Die Depressionen der reinen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösungen fügen sich gut in die älteren Bestimmungen von Loomis<sup>1)</sup> ein. Die Kurvenbilder 1—4, die alle im gleichen Maßstab angelegt sind, zeigen am Verlauf der Kurven für die gefundenen und korrigierten  $\Delta$ -Werte gegenüber den theoretischen Kurven der Gemische, daß

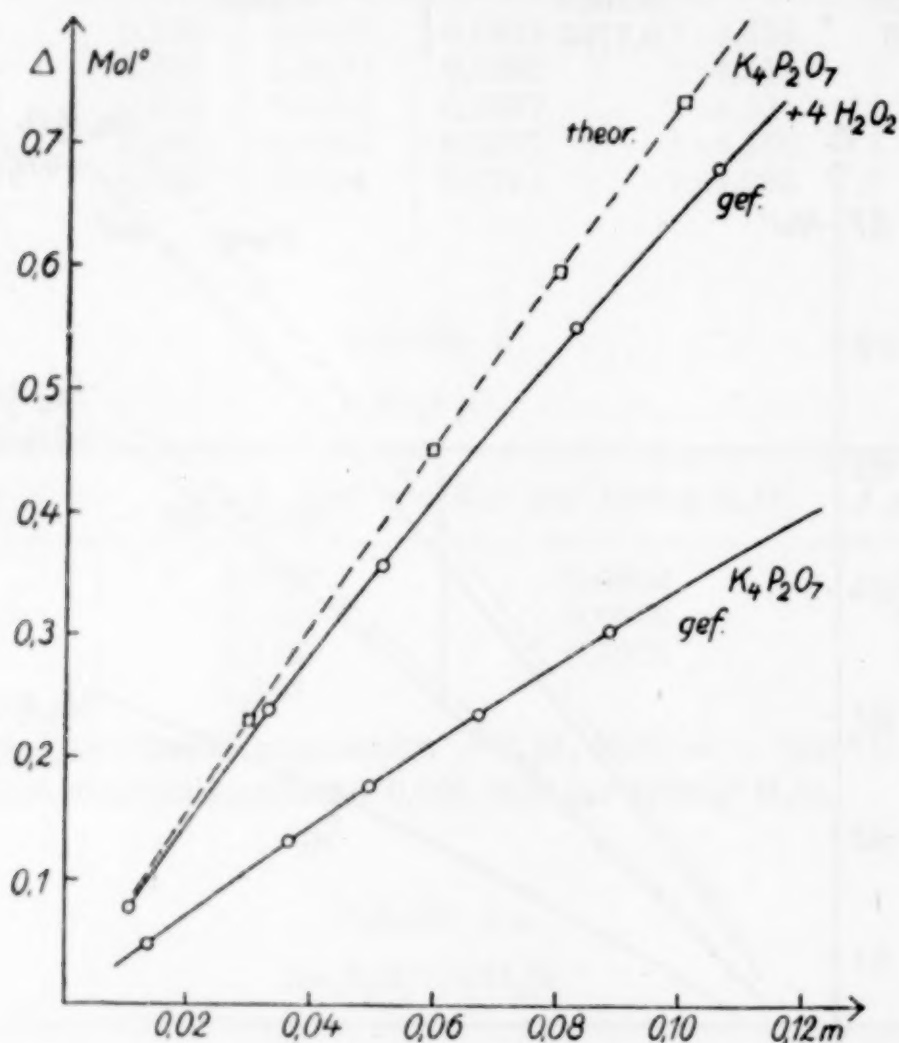


Fig. 4.

1. die molare Anlagerung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei den Pyrophosphatlösungen stärker ist als in den Lösungen der sekundären Phosphate,
2. daß sowohl bei den Pyrophosphaten wie bei den sekundären Phosphaten die Kaliumsalzlösungen in stärkerem Maße  $\text{H}_2\text{O}_2$  binden als die der Natriumsalze.

Bei den Lösungen der primären Phosphate sind die Abweichungen der beiden Kurven sehr gering, auf die Wiedergabe der Kurvenbilder wird daher verzichtet.

#### B. Verteilung von $\text{H}_2\text{O}_2$ zwischen Phosphatlösungen und Amylalkohol.

Näheres über die Versuchsmethodik ist an obengenannter Literaturstelle nachzulesen. Zunächst wurde auch hier der Verteilungskoeffizient von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $0^\circ$  zwischen reinem Wasser und Amyl-

<sup>1)</sup> LOOMIS, Wied. Ann. 60 (1897), 535.



alkohol bestimmt, allerdings wurde diesmal an der benutzten Isoamylalkohollieferung von KAHLBAUM (pyridinfrei, Fraktion vom Siedep. 128—130°) ein abweichendes Verteilungsverhältnis festgestellt:

Tabelle 7.

Konz. $\text{H}_2\text{O}_2$ in Wasser = $C_W$	in Alkohol = $C_A$	$k = C_W : C_A$
26,90	4,10	6,56
26,63	4,05	6,57
32,12	4,93	6,53
27,42	4,20	6,53
		Mittel: 6,55

Dieser Verteilungskoeffizient  $k$  wurde bei den anschließenden, ebenfalls bei 0° vorgenommenen Verteilungsversuchen an Phosphatlösungen in Rechnung gesetzt. Die in der alkoholischen Phase gemessene  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration, multipliziert mit dem Koeffizienten  $k$ , gibt die Konzentration des freien Peroxyds in der wäßrigen Lösung an. Die gesamte gemessene  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration der wäßrigen Phase, vermindert um die des freien  $\text{H}_2\text{O}_2$ , liefert den von der Phosphatlösung gebundenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Betrag.

Das Mischverhältnis Phosphat :  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde zu etwa 1 : 4 eingehalten, die Phosphatkonzentration zu etwa 0,1 m. Da sich während der Ausschüttelung die Konzentrationen der ursprünglichen Phosphat- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen verschieben, gelang es nicht, die Messungen für runde Konzentrationen und genaue Molverhältnisse durchzuführen; vielmehr wurden in Parallelversuchen die molaren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anteile der Ausgangslösungen in etwas weiteren Grenzen variiert.

Angesichts der unvermeidlichen methodischen Fehler [Schwierigkeiten beim Abpipettieren gleicher Volumina aus beiden Flüssigkeitsschichten, vgl. die Arbeitsweise von H. MENZEL (l. c.), Fehler bei der Ermittlung der Konzentration des freien  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der wäßrigen Phase mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten aus der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration der Alkoholschicht, Fehler durch die Differenzbildung u. a.] müssen die Messungen mit Ungenauigkeiten behaftet sein und können nur ein grobes und angenähertes Bild der Bindungsverhältnisse ergeben (siehe Tabelle 8).

Dennoch lassen die Verteilungsversuche erkennen:

1. daß im Durchschnitt die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bindung von den Primärsalzlösungen nach den Sekundärsalz- und weiter nach den Pyrophosphatlösungen zunimmt,
2. daß innerhalb jedes einzelnen Salztypus die Kaliumphosphatlösungen stärker  $\text{H}_2\text{O}_2$  anlagern als die Lösungen der Natriumsalze.

Tabelle 8.

Ausgangs- gemische ungefähr	Wäßrige Schicht		Alkohol $\text{H}_2\text{O}_2$ Mol/L	Wäßrige Schicht		geb. $\text{H}_2\text{O}_2$ ges. $\text{H}_2\text{O}_2$ %
	Phosphat Mol/L	$\text{H}_2\text{O}_2$ Mol/L		$\text{H}_2\text{O}_2$ frei Mol/L	$\text{H}_2\text{O}_2$ geb. Mol/L	
0,1 m- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ +	0,0954	0,4269	0,0602	0,3945	0,0324	7,6
0,4 m- $\text{H}_2\text{O}_2$	0,0963	0,4058	0,0584	0,3824	0,0234	5,8
0,1 m- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ +	0,0974	0,4001	0,0534	0,3499	0,0502	12,5
0,4 m- $\text{H}_2\text{O}_2$	0,0983	0,3755	0,0520	0,3408	0,0347	9,3
0,1 m- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ +	0,0987	0,4059	0,0536	0,3511	0,0548	13,5
0,4 m- $\text{H}_2\text{O}_2$	0,1002	0,3894	0,0526	0,3445	0,0449	11,5
0,1 m- $\text{K}_2\text{HPO}_4$ +	0,0969	0,4054	0,0526	0,3444	0,0610	15,0
0,4 m- $\text{H}_2\text{O}_2$	0,0982	0,3781	0,0507	0,3322	0,0459	12,1
0,1 m- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>1)</sup> +	0,0969	0,4072	0,0497	0,3257	0,0815	20,0
0,4 m- $\text{H}_2\text{O}_2$	0,0985	0,3877	0,0480	0,3143	0,0734	19,0
0,1 m- $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ +	0,0951	0,4083	0,0448	0,2937	0,1146	28,5
0,4 m- $\text{H}_2\text{O}_2$	0,0966	0,3805	0,0431	0,2822	0,0983	25,8

**Zusammenfassung.**

Die Befunde der Gefrierpunkts- und Verteilungsversuche sind nicht streng miteinander vergleichbar. Die letzteren lassen direkt freies und gebundenes Peroxyd in den Lösungen bestimmen, während die kryoskopischen Messungen eigentlich nur die Verringerung der osmotischen Konzentrationen in den Gemischen gegenüber den additiv aus Phosphat- und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt erwarteten anzeigen. Wenn auch die Veränderungen der osmotischen Konzentrationen in erster Linie von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bindung herrühren mag, so können nebenher auch noch andere Erscheinungen, etwa Beeinflussung der Hydrolyse der Phosphate durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  daran teilhaben. Weiterhin enthalten beide Verfahren methodische Mängel. Die der Verteilungsversuche sind oben schon genannt. Bei den osmotischen Messungen seien die Ungenauigkeiten der rechnerischen Korrektur und der graphischen Darstellungsweise erwähnt.

In Tabelle 9 sind die nach beiden Versuchsreihen ermittelten molaren Beträge  $\text{H}_2\text{O}_2$  abgerundet zusammengestellt, die in 0,1 m Phosphatlösung in Gegenwart von 0,4-m- $\text{H}_2\text{O}_2$  gebunden werden:

<sup>1)</sup> Natriumpyrophosphat ist zwar in reinem Wasser nur zu 0,084 Mol bei 0° löslich; aber die von MENZEL und GÄBLER (vorangehende Arbeit) beobachtete Löslichkeitserhöhung durch begleitendes Wasserstoffperoxydlösung ermöglicht diese Messung in 0,1-m- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung.



Tabelle 9.

0,4 m-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +	0,1 m- NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,1 m- Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,1 m- Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,1 m- KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,1 m- K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,1 m- K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Gefrierpunkts- erniedrigung	gering	0,02	0,05	gering	0,04	0,09
Verteilungs- messung	0,02	0,04	0,07	0,04	0,05	0,10
Infestem Zustand auf 1 Mol Phos- phat gebunden Mol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	geringe, unstable Bindung <sup>1)</sup>	2 Mol <sup>2)</sup>	3 Mol <sup>3)</sup>	1 Mol <sup>2)</sup> bzw. 1,25 Mol <sup>4)</sup>	2,5 Mol <sup>2)</sup> <sup>4)</sup>	3,5 Mol <sup>5)</sup>

 $\left. \begin{matrix} 0,09 \\ 0,10 \end{matrix} \right\} \text{Mol H}_2\text{O}_2 \text{ gebund.}$ 

Der Größenordnung nach stehen die Befunde an den Lösungen nach beiden Methoden im Einklang, weiterhin zeigen sie übereinstimmend zunehmende Bindefähigkeit der Phosphatlösungen für Wasserstoffperoxyd einmal in der Reihenfolge: primäres, sekundäres, Pyrophosphat, andererseits von Natrium nach Kalium; eine gleiche Regelmäßigkeit also, wie sie bei den festen Anlagerungsprodukten vorliegt. Zugleich ist aber zu ersehen, daß selbst bei vierfachmolarem Überschuß an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 0,1-molarer Phosphatlösung der absolute Betrag der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bindung sehr viel geringer ist als in festem Zustand, daß also die festen Anlagerungssalze in ihren Lösungen zum überwiegenden Teile in ihre Komponenten zerfallen und daher, wie RUDENKO<sup>6)</sup> und auch HUSAIN und PARTINGTON (l. c.) zeigten, deren analytische Reaktionen liefern müssen.

Auf der relativ starken Wasserstoffperoxydbindung in Sekundär- und Pyrophosphatlösungen beruht sicherlich die bekannte stabilisierende Wirkung dieser Salze<sup>7)</sup>, insbesondere der Pyrophosphate auf Wasserstoffperoxyd.

Die gegenüber den Na-Salzen gesteigerte Peroxydanlagerung in den Kaliumphosphatlösungen läuft der Ionenhydratation, die im allgemeinen von den Natrium- nach den Kaliumsalzlösungen hin sinkt, entgegen. Dies ist insofern bemerkenswert, als man die festen Phosphat-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbindungen als Kristallwasserstoffperoxydsalze auf-

<sup>1)</sup> ASCHKENASI, D.R.P. 299300, 296796.

<sup>2)</sup> H. MENZEL und GÄBLER, vorangehende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 293786.

<sup>4)</sup> S. HUSAIN und PARTINGTON, Trans. Faraday Soc. **24** (1928), Part. 4, 235.

<sup>5)</sup> Ibidem; doch dort versehentlich als K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bezeichnet.

<sup>6)</sup> RUDENKO, Journ. Russ. Chem. Soc. **44** (1912), 1209.

<sup>7)</sup> Vgl. SCHENK, VORLÄNDER und DUX, Z. angew. Chem. **27** (1914), 292.

faßt, sie also mit den kristallwasserhaltigen Salzen vergleicht und daher wohl auch die Erscheinungen in Wasserstoffperoxyd-Phosphatlösungen in Analogie zur Ionenhydratation setzen darf, wie am Schluß der vorhergehenden Abhandlung ausgeführt wurde.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. Dr.-Ing. F. FOERSTER dankt der Verfasser herzlich für die gastfreundliche Aufnahme in seinem Laboratorium und für seine gütige Förderung.

Herrn Privatdozent Dr.-Ing. H. MENZEL ist er für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für seine Unterstützung bei deren Durchführung zu bestem Dank verbunden.

**Dresden,** *Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, Oktober 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1928.



## Stabilitätsmaxima einiger organischer Stoffe. II.

Von IWAN BOLIN.

Mit 10 Figuren im Text.

In der vorliegenden Arbeit habe ich meine Untersuchungen über die Beziehung zwischen der Stabilität gewisser organischer Säuren und Amine und dem Säuregrad der Lösung fortgesetzt.<sup>1)</sup> Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie früher angegeben.

### I. n-Äthylbutyrat.

Das Äthylbutyrat wurde mehrmals in einer hohen Kolonne umdestilliert. Siedepunkt bei 760 mm: 120°. Äthylbutyratgehalt: 99,4%. Die Hydrolyse wurde für  $p_H$  unter 3 in Salzsäurelösung, für  $p_H$  zwischen 3 und 4 in Essigsäurelösung und für  $p_H$  über 5 in einer Mischung von Natriumacetat und Essigsäure unternommen. Im letzten Falle waren die Lösungen  $\frac{1}{30}$  n. betreffs des Natriumacetats. Die Versuche wurden bei  $25^\circ \pm 0,01^\circ$  ausgeführt. Gleich im Anfang und dann nach gewissen Zeiten wurden 25 cm<sup>3</sup> Proben auspipettiert. Die Acidität wurde dann nach einer schnellen Abkühlung durch Titration mit 0,09810 n-Bariumhydroxydlösung festgestellt. Alle die in den Tabellen angegebenen Werte sind Mittelwerte von drei Bestimmungen. Diese unterschieden sich höchstens um 0,01 cm<sup>3</sup>. Die totale Menge des Esters in jeder Reaktionslösung wurde auf gewöhnliche Weise durch Verseifung mit kochender Natriumhydroxydlösung festgestellt.

Die ältesten Untersuchungen über die Verseifung des Äthylbutyrats sind von REICHER<sup>2)</sup>, DE HEMPTINNE<sup>3)</sup> und VAN DIJKEN<sup>4)</sup> ausgeführt. Eine spätere Untersuchung stammt von WILLIAMS und SUDBOROUGH.<sup>5)</sup> Genaue Aciditätsangaben liegen jedoch nicht vor.

<sup>1)</sup> BOLIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1925), 201.

<sup>2)</sup> REICHER, Lieb. Ann. 228 (1885), 257.

<sup>3)</sup> DE HEMPTINNE, Z. phys. Chem. 13 (1892), 561.

<sup>4)</sup> VAN DIJKEN, Rec. Trav. Chem. 14 (1895), 106.

<sup>5)</sup> WILLIAMS u. SUDBOROUGH, Journ. Chem. Soc. 101 (1912), 412.

In den folgenden Tabellen sind die angestellten Versuche angegeben. Die Anzahl Kubikzentimeter Bariumhydroxyd im Anfang der Reaktion gibt die Titrationsacidität der Säure- bzw. Pufferlösung an.

Tabelle 1.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 20°
0	0,30	—	2,93
1	0,34	17,2	—
2	0,40	21,5	—
3	0,45	21,6	—
7	0,65	21,8	—
11	0,84	21,2	2,95
∞	10,45	—	—

Mittelwert:  $K = 14,3 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 2,94$ .

Tabelle 2.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 20°
0	1,26	—	3,50
1	1,28	(8,5)	—
2	1,29	6,4	—
4	1,32	6,4	—
6	1,36	7,1	3,46
8	1,38	7,2	—
13	1,47	6,9	3,40
∞	11,46	—	—

Mittelwert:  $K = 4,8 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 3,45$ .

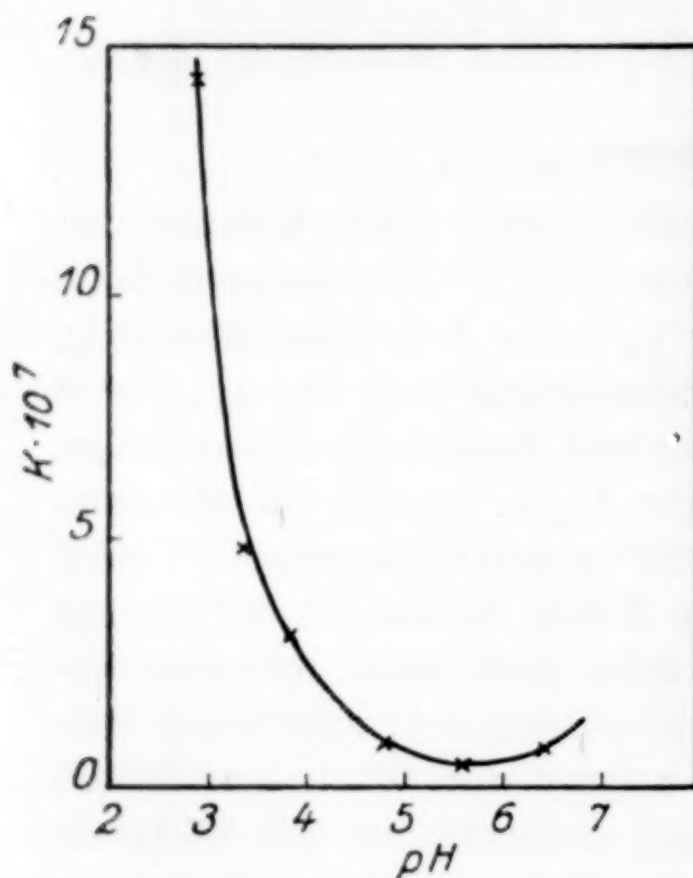


Fig. 1.

Tabelle 3.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 20°
0	0,28	—	3,86
1	0,29	4,3	—
2	0,30	4,3	—
4	0,32	4,3	3,88
7	0,35	4,3	—
12	0,40	4,3	3,90
∞	10,40	—	—

Mittelwert:  $K = 3,0 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 3,88$ .

Tabelle 4.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	2,13	—	4,84
6	2,15	1,4	—
12	2,17	1,4	—
18	2,19	1,4	4,76
∞	12,38	—	—

Mittelwert:  $K = 0,9 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 4,80$ .

Tabelle 5.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 20°
0	1,07	—	5,56
10	1,08	4,2	—
15	1,09	4,4	—
30	1,10	4,2	5,58
40	1,11	4,2	5,60
∞	10,40	—	—

Mittelwert:  $K = 0,3 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 5,58$ .

Tabelle 6.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 20°
0	0,18	—	6,44
5	0,19	0,9	—
9	0,20	1,0	6,42
21	0,24	1,2	—
32	0,26	1,1	6,40
∞	10,38	—	—

Mittelwert:  $K = 0,7 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 6,42$ .

In der Tabelle 7 sind die Mittelwerte für  $K$  und  $p_H$  aus den Tabellen 1—6 angegeben.



Tabelle 7.

$p_H$	$K \cdot 10^7$	$p_H$	$K \cdot 10^7$
2,94	14,3	4,80	1,0
3,45	4,8	5,58	0,3
3,88	3,0	6,42	0,7

In der Fig. 1 sind die Werte aus der Tabelle 7 graphisch dargestellt. Längs der  $x$ -Achse sind die  $p_H$ -Werte angegeben, längs der  $y$ -Achse die Werte für  $K \cdot 10^7$ .

Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, liegt das Stabilitätsmaximum für *n*-Äthylbutyrat bei 25° bei etwa  $p_H = 5,65$ .

Früher wurde die Vermutung<sup>1)</sup> ausgesprochen, daß die Stabilität der normalen Fettsäureester mit wachsender Anzahl Kohlenstoffe im Säuremolekül nach der alkalischen Seite verschoben wird. Dies hat sich auch für *n*-Äthylbutyrat bestätigt, wie Tabelle 8 zeigt:

Tabelle 8.

Ester	Stabilitätsmaximum bei $p_H$	Autor
Ameisensaures Äthyl . . .	4,65	BOLIN <sup>1)</sup>
Essigsaures Äthyl . . . . .	5,35	KARLSSON <sup>2)</sup>
Propionsaures Äthyl . . .	>5,35	REICHER <sup>3)</sup> , DE HEMPTINNE <sup>4)</sup>
<i>n</i> -Buttersaures Äthyl . . .	5,65	BOLIN

## II. Methylbenzoat.

Das mehrmals umdestillierte Methylbenzoat siedete bei 198° (bei 765 mm). Der Gehalt des Esters war 99,6%. Die Hydrolyse wurde für  $p_H$  unter 3 in Salzsäurelösung und für  $p_H$  über 5 in einer Mischung von Natriumacetat und Essigsäure unternommen. Im letzten Falle waren die Lösungen  $\frac{1}{30}$  n. betreffs des Natriumacetats. Die Hydrolyseversuche wurden bei  $80^\circ \pm 0,01^\circ$  ausgeführt, die  $p_H$ -Bestimmungen aber bei Zimmertemperatur. Ebenso wie früher<sup>5)</sup> wurde nachgewiesen, daß man die bei Zimmertemperatur bestimmten  $p_H$ -Werte benutzen kann. Da Methylbenzoat im Wasser sehr schwer löslich ist, wurden bei Zimmertemperatur gesättigte Lösungen angewendet. Gleich nach Anfang und dann nach gewissen Zeiten wurden 25 cm<sup>3</sup>-Proben auspipettiert. Die Acidität wurde dann nach schneller Abkühlung durch Titration mit 0,09810 n-Barytlösung festgestellt. Alle die in den Tabellen angegebenen Werte

<sup>1)</sup> BOLIN, l. c.

<sup>2)</sup> KARLSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 69.

<sup>3)</sup> REICHER, Lieb. Ann. 228 (1885), 257.

<sup>4)</sup> DE HEMPTINNE, Z. phys. Chem. 13 (1892), 561.

<sup>5)</sup> BOLIN, l. c. S. 205.

sind Mittelwerte von drei Bestimmungen. Diese unterschieden sich höchstens um  $0,01 \text{ cm}^3$ . Die totale Menge des Esters in jeder Reaktionslösung wurde auf gewöhnliche Weise durch Verseifung mit kochender Natriumhydroxydlösung festgestellt. Da Reaktionsgefäße aus Glas bei  $80^\circ$  unbrauchbar sind, weil allzuviel Alkali ausgelöst wird, wurden Quarzrohre benutzt.

Schon CARIUS<sup>1)</sup> zeigte 1859, daß Methylbenzoat mit NaOH bei  $100^\circ$  erhitzt, in Benzoesäure und Methylalkohol gespalten wird. LÖWENHERZ<sup>2)</sup> hat die Hydrolyse des Methylbenzoats in einer  $1/20$  n-Salzsäurelösung untersucht. Die Verseifungsgeschwindigkeit in einer methylalkoholischen Kalilösung bei  $25^\circ$  ist von KELLAS<sup>3)</sup> bestimmt. Genauere Aciditätsangaben liegen jedoch nicht vor.

In den folgenden Tabellen sind die ausgeführten Versuche angegeben. Die Anzahl Kubikzentimeter Bariumhydroxyd im Anfang gibt die Titrationsacidität der Säure bzw. Pufferlösung an.

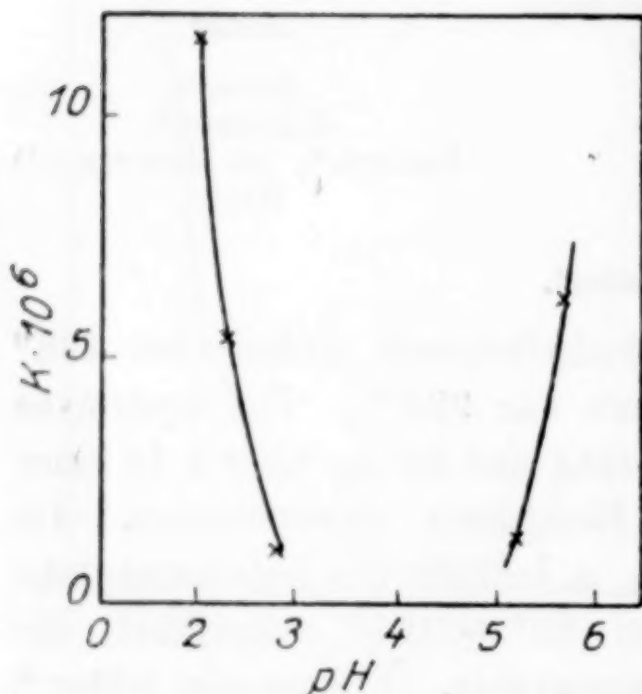


Fig. 2.

Tabelle 11.

Stdn.	$\text{cm}^3 \text{Ba(OH)}_2$	$60 K \cdot 10^5$	$\text{pH b. } 19^\circ$
0	0,28	—	2,80
24	0,30	6,5	—
48	0,32	6,5	—
72	0,34	6,5	—
96	0,36	6,5	—
120	0,37	5,9	2,76
$\infty$	5,83	—	—

Mittelwert:  $K = 1,08 \cdot 10^{-6}$  für  $\text{pH} = 2,78$ .

<sup>1)</sup> CARIUS, Lieb. Ann. 110 (1859), 210; Anm.

<sup>2)</sup> LÖWENHERZ, Z. phys. Chem. 15 (1894), 389.

<sup>3)</sup> KELLAS, Z. phys. Chem. 24 (1897), 247.

Tabelle 9.

Stdn.	$\text{cm}^3 \text{Ba(OH)}_2$	$60 K \cdot 10^4$	$\text{pH b. } 20^\circ$
0	2,59	—	2,04
24	2,80	6,96	—
48	3,00	6,92	—
75	3,23	7,07	2,00
$\infty$	8,16	—	—

Mittelwert:  $K = 11,6 \cdot 10^{-6}$  für  $\text{pH} = 2,02$ .

Tabelle 10.

Stdn.	$\text{cm}^3 \text{Ba(OH)}_2$	$60 K \cdot 10^5$	$\text{pH b. } 20^\circ$
0	0,77	—	2,30
10	0,81	31,6	—
24	0,87	33,0	—
30	0,90	34,5	2,30
$\infty$	6,30	—	—

Mittelwert:  $K = 5,4 \cdot 10^{-6}$  für  $\text{pH} = 2,30$ .

Tabelle 12.

Stdn.	$\text{cm}^3 \text{Ba(OH)}_2$	$60 K \cdot 10^5$	$\text{pH b. } 19^\circ$
0	2,07	—	5,19
30	2,10	7,8	—
48	2,12	8,1	—
72	2,14	7,6	5,23
100	2,17	7,8	5,25
$\infty$	7,68	—	—

Mittelwert:  $K = 1,3 \cdot 10^{-6}$  für  $\text{pH} = 5,22$ .



Tabelle 13.

Stunden	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> bei 20°
0	0,55	—	5,75
12	0,61	4,0	—
24	0,66	3,6	—
50	0,77	3,5	5,71
∞	6,10	—	—

Mittelwert:  $K = 6,2 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 5,73$ .

In der Tabelle 14 sind die Mittelwerte für  $K$  und  $p_H$  aus den Tabellen 9—13 angegeben.

Tabelle 14.

p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>6</sup>	p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>6</sup>
2,02	11,6	5,22	1,3
2,30	5,4	5,73	6,2
2,78	1,1		

In der Fig. 2 sind diese Mittelwerte graphisch dargestellt. Längs der  $x$ -Achse sind die  $p_H$ -Werte angegeben, längs der  $y$ -Achse die Werte für  $K \cdot 10^6$ .

Wie die Zahlen und die Figur zeigen, konnte man das Stabilitätsmaximum nicht direkt bestimmen. Die Äste der Kurve sind jedoch, wie ersichtlich, ziemlich symmetrisch, und durch Interpolation dürfte deshalb ein zuverlässiger Wert erhalten worden sein. Hierdurch wurde das Stabilitätsmaximum bei 80° bei etwa  $p_H = 4,0$  zu liegen bestimmt.

### III. Äthylbenzoat.

Das mehrmals gereinigte Äthylbenzoat siedete bei 212° (bei 761 mm). Der Gehalt des Esters war 99,5%. Die Hydrolyse wurde für  $p_H$  unter 3 in Salzsäurelösung, für  $p_H$  zwischen 3 und 4 in Essigsäurelösung und für  $p_H$  über 5 in einer Mischung von Natriumacetat und Essigsäure unternommen. Im letzten Falle waren die Lösungen  $\frac{1}{30}$  n. betreffs des Natriumacetats. Die Hydrolyseversuche wurden bei  $80^\circ \pm 0,01^\circ$  ausgeführt, die  $p_H$ -Bestimmungen aber bei Zimmertemperatur. Im übrigen wurden die Versuche so wie bei Methylbenzoat ausgeführt.

Die ältesten Angaben über Verseifungsversuche von Äthylbenzoat stammen von BERTHELOT und FLEURIEU.<sup>1)</sup> Sie erhitzten Äthylbenzoat mit wasserfreiem Bariumhydroxyd in geschlossenem Rohre bei 150—180°. Hierbei wurde das Äthylbenzoat in Äthylalkohol und Bariumbenzoat gespalten. REICHER<sup>2)</sup> hat die Ver-

<sup>1)</sup> BERTHELOT u. FLEURIEU, Compt. rend. 51 (1860), 1021.

<sup>2)</sup> REICHER, l. c.

seifung von Äthylbenzoat mit etwa  $\frac{1}{10}$  n-Natriumhydroxydlösung vorgenommen, und SEELIG<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß HCl bei 100° Äthylbenzoat spaltet. Von KREMAN<sup>2)</sup> und von GOLDSCHMIDT<sup>3)</sup> sind die Spaltungsgeschwindigkeiten von Äthylbenzoat in saurer und alkalischer, sowohl wäßriger wie alkoholischer Lösung untersucht worden. Genauere Aciditätsmessungen liegen jedoch nicht vor.

In den folgenden Tabellen sind die ausgeführten Versuche angegeben. Die Anzahl Kubikzentimeter Bariumhydroxyd im Anfang gibt die Titrationsacidität der Säure- bzw. Pufferlösung an.

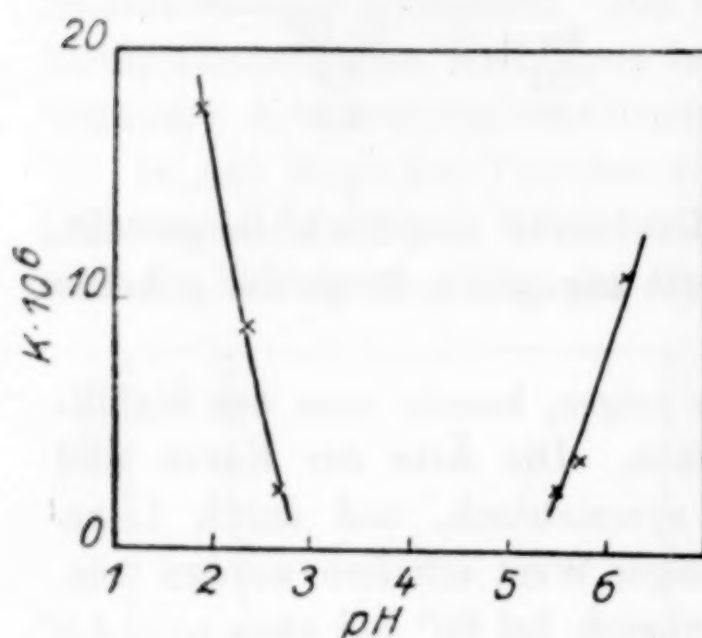


Fig. 3.

Tabelle 15.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	2,57	—	1,94
20	2,64	10,3	—
40	2,72	11,4	—
50	2,74	10,3	1,86
∞	4,08	—	—

Mittelwert:  $K = 17,8 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 1,90$

Tabelle 16.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	1,27	—	2,33
21	1,31	5,5	—
40	1,35	5,8	—
70	1,40	5,5	2,31
∞	2,80	—	—

Mittelwert:  $K = 9,3 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 2,32$ .

Tabelle 17.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,45	—	2,72
24	0,46	1,2	—
48	0,47	1,2	—
75	0,49	1,5	2,71
120	0,50	1,2	—
140	0,51	1,2	2,68
∞	2,00	—	—

Mittelwert:  $K = 2,1 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 2,70$ .

Tabelle 18.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	3,43	—	3,30
48	3,43	0	—
96	3,43	0	3,30

Mittelwert:  $K = 0$  für  $p_H = 3,30$ .

Tabelle 19.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,33	—	4,66
48	0,33	0	—
96	0,33	0	4,66

Mittelwert:  $K = 0$  für  $p_H = 4,66$ .

Tabelle 20.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	2,63	—	5,25
24	2,64	0	—
120	2,63	0	5,23
∞	4,12	—	—

Mittelwert:  $K = 0$  für  $p_H = 5,24$ .

<sup>1)</sup> SEELIG, Journ. prakt. Chem. (2) 39 (1889), 178.

<sup>2)</sup> KREMAN, M. 26 (1905), 315; Z. Elektrochem. 11 (1905), 558.

<sup>3)</sup> GOLDSCHMIDT, Z. Elektrochem. 11 (1905), 430.



Tabelle 21.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,92	—	5,54
20	0,93	1,5	—
46	0,95	1,7	5,54
96	0,97	1,6	—
150	0,99	1,4	—
200	1,00	1,2	5,50
∞	2,40	—	—

Mittelwert:  $K = 2,5 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 5,52$ .

Tabelle 22.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,62	—	5,73
25	0,64	2,3	—
50	0,66	2,3	5,75
75	0,68	2,3	—
100	0,70	2,3	5,71
∞	2,15	—	—

Mittelwert:  $K = 3,8 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 5,72$ .

Tabelle 23.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> bei 18°
0	0,18	—	6,24
21	0,23	6,9	—
45	0,28	6,3	6,20
68	0,33	6,6	—
83	0,35	6,2	6,12
∞	1,70	—	—

Mittelwert:  $K = 11,0 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 6,17$ .

In der Tabelle 24 sind die Mittelwerte für  $K$  und  $p_H$  aus den Tabellen 15—23 angegeben.

Tabelle 24.

p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>6</sup>	p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>6</sup>
1,90	17,8	5,24	0
2,32	9,3	5,52	2,5
2,70	2,1	5,72	3,8
3,30	0	6,17	11,0
4,66	0	—	—

In der Fig. 3 sind diese Mittelwerte graphisch dargestellt. Längs der  $x$ -Achse sind die  $p_H$ -Werte angegeben, längs der  $y$ -Achse die Werte für  $K \cdot 10^6$ .

Aus der Fig. 3 geht durch Interpolation (S. 231) hervor, daß das Stabilitätsmaximum für Äthylbenzoat bei 80° bei  $p_H = 4,15$  liegt.

## Einfluß der Temperatur.

Um die Temperaturkoeffizienten zu bestimmen, wurden einige Hydrolyseversuche bei 70° unternommen.

Tabelle 25.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 19°
0	1,77	—	2,01
45	1,81	2,6	—
70	1,83	2,5	2,00
140	1,87	2,1	—
180	1,91	2,3	1,98
∞	3,30	—	—

Mittelwert:  $K = 6,0 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 2,00$ .

Tabelle 26.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 19°
0	0,12	—	6,20
20	0,14	2,9	—
40	0,16	2,9	—
62	0,18	2,8	6,12
∞	1,61	—	—

Mittelwert:  $K = 4,8 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 6,16$ .

In der Tabelle 27 werden die Mittelwerte aus den Tabellen 25, und 26 zusammen mit den Geschwindigkeitskonstanten bei 80°, welche für die entsprechenden  $p_H$ -Werte aus Fig. 3 genommen sind, angegeben.

Tabelle 27.

$p_H$	$K \cdot 10^6$		Temperaturkoeffizient für 10°
	bei 70°	bei 80°	
2,00	6,0	13,2	2,2
5,16	4,8	10,6	2,2

In der Tabelle 28 sind die  $p_H$ -Werte für die maximalen Stabilitäten von Methyl- und Äthylbenzoat mit denen von KARLSSON<sup>1)</sup> für Methyl- und Äthylacetat verglichen.

Tabelle 28.

Stoff	Temp. in °	$p_H$
Methylacetat . . . . .	85,55	4,70
Äthylacetat . . . . .	85,55	5,10
Methylbenzoat . . . . .	80	4,00
Äthylbenzoat . . . . .	80	4,15

Untersucht man die Zahlen der Tabelle 28, so scheint es als ob das Stabilitätsmaximum des Methylesters mehr nach der sauren Seite liegt als das Stabilitätsmaximum des Äthylesters. Diese Vermutung bestätigt auch eine Zusammenstellung von OLSSON<sup>2)</sup>, der das Verhältnis zwischen den Konstanten der alkalischen Esterhydrolyse des Methyl- und Äthylesters einiger Säuren berechnet hat, Tabelle 29.

Tabelle 29.

Säure	$K$ Methylester $K$ Äthylester	Beobachter
Ameisensäure . . . . .	1,9	SKRABAL und SPERK <sup>3)</sup>
Essigsäure . . . . .	1,7	Mittelwert
Methoxyessigsäure . . . . .	1,7	PALOMAA <sup>4)</sup>
Äthoxyessigsäure . . . . .	1,9	"
n-Propoxysäure . . . . .	1,7	"
Milchsäure . . . . .	1,5	"
Phenylessigsäure . . . . .	2,2	FINDLAY u. Mitarbeiter <sup>5)</sup>
Mandelsäure . . . . .	2,4	"
Oxalsäure, 2. Stufe . . . . .	2,5	SKRABAL u. Mitarbeiter <sup>6)</sup>
Malonsäure, 2. Stufe . . . . .	1,3	"
Bernsteinsäure, 2. Stufe . . . . .	1,2	"

<sup>1)</sup> KARLSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 60.

<sup>2)</sup> OLSSON, Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit des Esters von der Konstitution. Diss. Lund 1927.

<sup>3)</sup> SKRABAL und SPERK, Ber. Wien. Akad. 2b 126 (1917), 53.

<sup>4)</sup> PALOMAA, Ann. Acad. Sci. Fenn. A 5:4 (1914).

<sup>5)</sup> FINDLAY, Journ. Chem. Soc. 95 (1909), 1004.

<sup>6)</sup> SKRABAL, Ber. Wien. Akad. 2b 125 (1915), 273; 2b 127 (1918), 575.



Wie aus der Tabelle 29 hervorgeht, werden die Methylester sehr viel schneller mit Alkalien verseift als die Äthylester. Das Gleiche ist auch nach obigem Versuche vom Verfasser der Fall, mit den Benzoessäureestern. Für  $p_H = 5,72$ , welches zwar nicht auf der alkalischen Seite liegt, aber doch nach rechts von dem Stabilitätsmaximum, ist das Verhältnis zwischen den monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Methyl- und Äthylbenzoessäureester gleich 1,6. Dies spricht also dafür, daß auch für die in der Tabelle 29 angegebenen Ester die Stabilitätsmaxima für die Methylester länger nach der sauren Seite liegen als die Stabilitätsmaxima für die Äthylester.

In der Tabelle 30 sind die Verhältnisse  $k_a/k_s$  für einige gesättigte Fettsäureester angegeben.  $k_a$  bedeutet die bimolekulare Konstante der alkalischen Verseifung,  $k_s$  die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante der sauren Hydrolyse auf 1 n-Salzsäure korrigiert. Die Werte sind aus der Literatur zusammengestellte Mittelwerte.

Tabelle 30.

Ester	$k_a/k_s \cdot 10^{-2}$
Methylacetat . . . . .	119
Äthylacetat . . . . .	77
p-Propylacetat . . . . .	61
n-Butylacetat . . . . .	58

Aus der Tabelle geht hervor, daß, mit wachsender Anzahl von Methylradikalen in dem normalen Alkoholrest, die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse schneller steigt oder weniger abnimmt als die der alkalischen Verseifung. Für Methyl- und Äthylacetat haben wir gefunden, daß dies eine Verschiebung des Stabilitätsmaximums nach der alkalischen Seite zur Folge hat. Wahrscheinlich gilt dies auch für die höheren Alkohole.

Das Stabilitätsmaximum der gesättigten Fettsäureester der normalen Alkohole verschiebt sich also nach der alkalischen Seite sowohl mit wachsender Anzahl von Kohleatomen in dem Alkoholrest wie in dem Säurerest.

#### IV. Phenylacetat.

Das mehrmals rektifizierte Phenylacetat siedete bei  $196^\circ$  (762 mm). Der Gehalt von Acetat war 97,3 %. Die Hydrolyse wurde für  $p_H$  zwischen 3 und 4 in Essigsäurelösung und für  $p_H$  über 4 in einer Mischung von Natriumacetat und Essigsäure unternommen. Im letzten Falle waren die Lösungen  $1/30$ -n. betreffs des Natriumacetats. Die Versuche wurden bei  $25 \pm 0,01^\circ$  ausgeführt. Die Methodik war dieselbe wie bei Äthylbutyrat. Nur wurde Lackmus

statt Phenolphthalein als Indikator verwendet. Hierdurch war es ausgeschlossen, das freie Phenol mitzutitrieren, weil die Dissoziationskonstante des Phenols nach LUNDÉN<sup>1)</sup>  $= 1,09 \cdot 10^{-10}$  ist.

Daß Phenylacetat von Säuren und Basen gespalten wird, haben schon BROUGHTON<sup>2)</sup> und SEELIG<sup>3)</sup> gezeigt, doch ohne nähere Angaben über die Zersetzungsgeschwindigkeit zu geben. Eingehende Untersuchungen über die saure Verseifung von Phenylacetat sind von LÖWENHERZ<sup>4)</sup> und SKRABAL und HUGETZ<sup>5)</sup> ausgeführt. Über die alkalische Verseifung liegen nur Messungen von den letztgenannten Verfassern vor. Sie haben folgende Werte gefunden:  $k_a = 82,0$ ,  $k_s = 0,00469$ .

In den Tabellen sind die angestellten Versuche angegeben. Die Anzahl Kubikzentimeter Bariumhydroxyd im Anfang der Reaktion gibt die Titrationsacidität der Säure- bzw. Pufferlösung an.

Tabelle 31.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 · K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 19°
0	2,92	—	3,26
20	2,95	4,8	—
38	2,98	5,1	—
92	3,08	5,6	—
167	3,20	5,5	—
429	3,63	5,5	3,14
∞	16,36	—	—

Mittelwert:  $K = 8,9 \cdot 10^{-7}$  für p<sub>H</sub> = 3,20.

Tabelle 32.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 · K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,95	—	3,64
70	1,02	3,2	—
150	1,10	3,2	—
285	1,25	3,4	3,60
∞	14,58	—	—

Mittelwert:  $K = 5,4 \cdot 10^{-7}$  für p<sub>H</sub> = 3,62.

Tabelle 33.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 · K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 20°
0	8,44	—	4,22
24	8,46	2,6	—
50	8,48	2,5	—
70	8,49	2,3	—
91	8,51	2,4	4,21
∞	22,04	—	—

Mittelwert:  $K = 4,1 \cdot 10^{-7}$  für p<sub>H</sub> = 4,21.

Tabelle 34.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 · K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	4,90	—	4,62
20	4,92	3,2	—
47	4,95	3,4	—
70	4,97	3,2	4,60
94	5,00	3,4	—
110	5,02	3,5	—
135	5,05	3,6	4,58
∞	18,40	—	—

Mittelwert:  $K = 5,6 \cdot 10^{-7}$  für p<sub>H</sub> = 4,60.

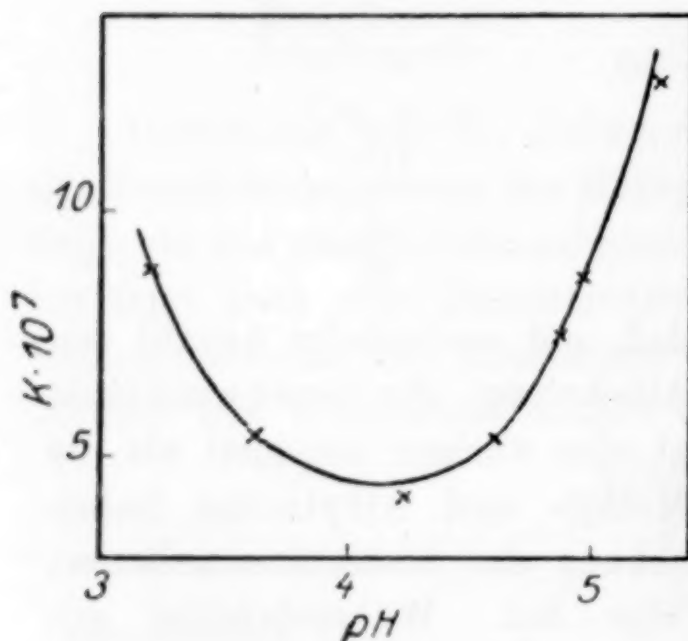


Fig. 4.

<sup>1)</sup> LUNDEN, Z. phys. Chem. 70 (1910), 249.

<sup>2)</sup> BROUGHTON, Ann. Suppl. 4 (1865—1866), 122; Journ. Chem. Soc. New Series 3 (1865), 21.

<sup>3)</sup> SEELIG, Journ. prakt. Chem. (2) 39 (1889), 177.

<sup>4)</sup> LÖWENHERZ, l. c.

<sup>5)</sup> SKRABAL und HUGETZ, Ber. Wien. Akad. 2b 135 (1926), 21.



Tabelle 35.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 · K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	3,50	—	4,91
29	3,54	4,4	—
46	3,57	4,8	—
70	3,60	4,5	—
95	3,63	4,3	4,85
∞	17,20	—	—

Mittelwert:  $K = 7,5 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 4,88$ .

Tabelle 36.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 · K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	2,72	—	4,95
24	2,76	5,4	—
50	2,80	5,1	—
73	2,83	4,9	5,00
100	2,88	5,2	—
120	2,91	5,1	5,01
∞	16,26	—	—

Mittelwert:  $K = 8,6 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 4,98$ .

Tabelle 37.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 · K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> bei 20°
0	0,81	—	5,28
26	0,87	7,4	—
50	0,93	7,7	—
75	0,99	7,7	5,20
∞	14,41	—	—

Mittelwert:  $K = 12,7 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 5,24$ .

In der Tabelle 38 sind die Mittelwerte für  $K$  und  $p_H$  aus den Tabellen 31–37 angegeben.

Tabelle 38.

p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>7</sup>	p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>7</sup>
3,20	8,9	4,88	7,5
3,62	5,4	4,98	8,6
4,21	4,1	5,24	12,7
4,60	5,6		

In der Fig. 4 sind diese Mittelwerte graphisch dargestellt. Längs der  $x$ -Achse sind die  $p_H$ -Werte angegeben, längs der  $y$ -Achse die Werte für  $K \cdot 10^7$ .

Aus der Figur geht hervor, daß das Stabilitätsmaximum für Phenylacetat bei 25° bei  $p_H = 4,1$  liegt.

## Einfluß der Temperatur.

Um die Größe des Temperaturkoeffizienten zu bestimmen, wurden Versuche auch bei 35° angestellt.

Tabelle 39.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 · K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	2,87	—	3,24
30	3,00	1,4	—
50	3,07	1,3	—
74	3,16	1,3	—
100	3,25	1,2	—
180	3,58	1,3	3,26
∞	16,32	—	—

Mittelwert:  $K = 21,7 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 3,25$ .

Tabelle 40.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 · K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	1,62	—	4,85
24	1,69	9,3	—
50	1,76	9,0	4,80
72	1,83	9,4	—
90	1,88	9,3	—
160	2,10	9,8	4,75
∞	15,22	—	—

Mittelwert:  $K = 15,6 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 4,80$ .

Tabelle 41 enthält die Mittelwerte aus den Tabellen 39 und 40 zusammen mit den Geschwindigkeitskonstanten bei 25°, welche aus den entsprechenden  $p_H$ -Werten aus der Fig. 4 genommen sind.

Tabelle 41.

$p_H$	$K \cdot 10^7$		Temperaturkoeffizient für 10°
	bei 25°	bei 35°	
3,25	8,5	21,7	2,5
4,80	6,9	15,6	2,2

### V. Benzylacetat.

Das Benzylacetat wurde mehrmals umdestilliert und siedete dann bei 215° (750 mm). Der Acetatgehalt war 99,2%. Die Versuche wurden ebenso wie bei Äthylbutyrat, ausgeführt. Die Temperatur war  $25^\circ \pm 0,01^\circ$ .

Schon SEELIG<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß Benzylacetat in einer wasserfreien Alkohollösung von wasserfreiem Natriumalkoholat gespalten wird. Genaue Hydrolyseversuche liegen von SKRABAL und HUGETZ<sup>2)</sup> vor. Sie haben folgende Konstanten für Benzylacetat erhalten:  $k_a = 11,8$ ,  $k_s = 0,00654$ .

In den folgenden Tabellen sind die angestellten Versuche angegeben. Die Anzahl Kubikzentimeter Baryt im Anfang der Reaktion gibt die Titrationsacidität der Säure- bzw. Pufferlösung an.

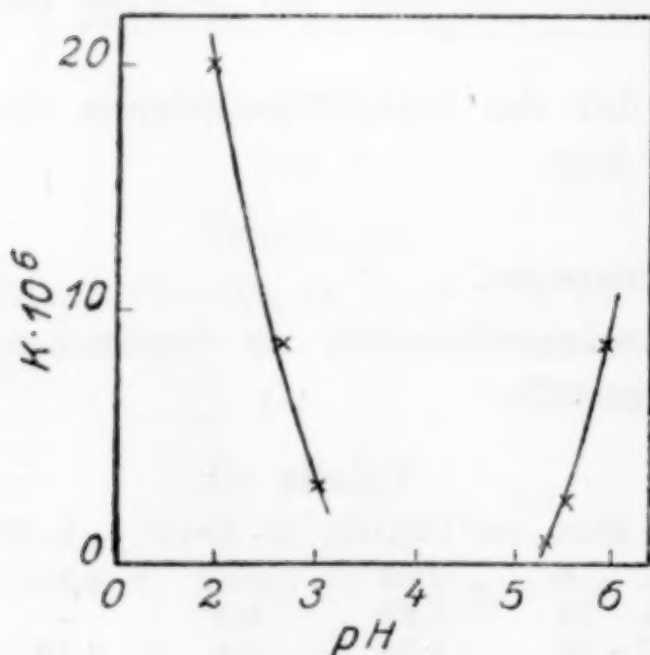


Fig. 5.

Tabelle 42.

Stdn.	$\text{cm}^3 \text{Ba(OH)}_2$	$60 \cdot K \cdot 10^3$	$p_H$ b. 18°
0	2,42	—	2,02
11	2,46	1,2	—
24	2,51	1,2	—
35	2,55	1,3	—
48	2,58	1,1	2,00
$\infty$	3,77	—	—

Mittelwert:  $K = 2,0 \cdot 10^{-5}$  für  $p_H = 2,01$ .

Tabelle 43.

Tage	$\text{cm}^3 \text{Ba(OH)}_2$	$144 K \cdot 10^3$	$p_H$ b. 18°
0	0,51	—	2,68
1	0,55	1,3	—
2	0,59	1,3	—
3	0,62	1,2	—
4	0,65	1,2	2,72
$\infty$	1,86	—	—

Mittelwert:  $K = 8,6 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 2,70$ .

<sup>1)</sup> SEELIG, Journ. prakt. Chem. (2) 39 (1889), 163.

<sup>2)</sup> SKRABAL und HUGETZ, Ber. Wien. Akad. 2b 135 (1926), 28.



Tabelle 44.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 20°
0	0,26	—	3,05
1	0,27	3,2	—
2	0,29	4,4	—
3	0,30	4,3	—
4	0,31	4,1	3,01
∞	1,61	—	—

Mittelwert:  $K = 3,0 \cdot 10^{-6}$  für p<sub>H</sub> b. 3,03.

Tabelle 45.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	1,02	—	5,40
2	1,03	1,6	—
4	1,04	1,6	—
6	1,05	1,6	5,30
∞	2,37	—	—

Mittelwert:  $K = 1,1 \cdot 10^{-6}$  für p<sub>H</sub> = 5,35.

Tabelle 46.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,51	—	5,55
2	0,53	3,2	—
4	0,55	3,3	—
5	0,57	3,9	5,45
∞	1,86	—	—

Mittelwert:  $K = 2,4 \cdot 10^{-6}$  für p<sub>H</sub> = 5,50.

Tabelle 47.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>3</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,21	—	6,04
1	0,25	1,3	—
2	0,29	1,3	—
3	0,32	1,2	—
4	0,35	1,2	5,96
∞	1,56	—	—

Mittelwert:  $K = 8,6 \cdot 10^{-6}$  für p<sub>H</sub> = 6,00.

In der Tabelle 48 sind die Mittelwerte für  $K$  und p<sub>H</sub> aus den Tabellen 42—47 zusammengesetzt.

Tabelle 48.

p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>6</sup>	p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>6</sup>
2,01	20	5,35	1,1
2,70	8,6	5,50	2,4
3,03	3,0	6,00	8,6

In der Fig. 5 sind diese Mittelwerte graphisch dargestellt. Längs der  $x$ -Achse sind die p<sub>H</sub>-Werte angegeben, längs der  $y$ -Achse die Werte für  $K \cdot 10^6$ .

Aus der Figur findet man, daß das Stabilitätsmaximum für Benzylacetat bei 25° bei etwa p<sub>H</sub> = 4,3 liegt.

## VI. Phenyllessigsäureäthylester.

Der mehrmals gereinigte Ester siedete bei 276° (bei 763 mm). Der Estergehalt war 98,3%. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei Methylbenzoat. Die Temperatur war 80° ± 0,01°.

Die Spaltung von Phenyllessigsäureestern in alkoholischer Lösung ist von FINDLAY<sup>1)</sup> und Mitarbeitern untersucht. Nähere Aciditätsangaben liegen jedoch nicht vor.

In den folgenden Tabellen sind die angestellten Versuche angegeben. Die Anzahl Kubikzentimeter Bariumhydroxyd im Anfang der Reaktion gibt die Titrationsacidität der Säure- bzw. Pufferlösung an.

<sup>1)</sup> FINDLAY und TURNER, Journ. Chem. Soc. 87 (1905), 747. FINDLAY und HICKMANS, l. c. 95 (1909), 1004.

Tabelle 49.

Std. n.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	3,82	—	4,61
24	3,90	8,8	—
50	3,98	8,7	—
70	4,05	9,1	4,59
∞	5,50	—	—

Mittelwert:  $K = 14,8 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 4,60$ .

Tabelle 50.

Std. n.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	3,11	—	4,72
24	3,15	4,3	—
48	3,19	4,4	—
75	3,23	4,2	4,66
∞	4,80	—	—

Mittelwert:  $K = 7,2 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 4,68$ .

Tabelle 51.

Std. n.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	2,51	—	4,84
25	2,54	3,1	—
50	2,57	3,1	—
75	2,61	3,5	4,82
∞	4,21	—	—

Mittelwert:  $K = 5,4 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 4,83$ .

Tabelle 52.

Std. n.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	2,07	—	5,01
24	2,10	3,2	—
50	2,13	3,1	5,00
74	2,16	3,2	5,00
∞	3,77	—	—

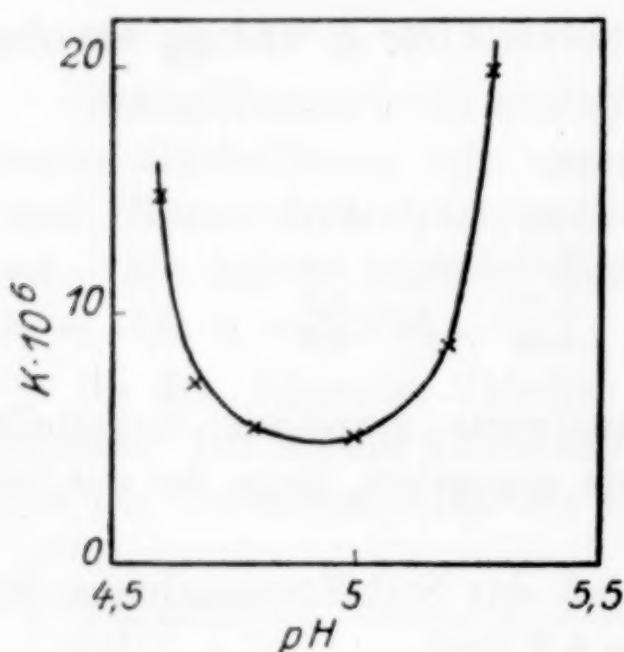
Mittelwert:  $K = 5,3 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 5,00$ .

Fig. 6.

Tabelle 53.

Std. n.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	1,12	—	5,22
50	1,22	5,3	—
75	1,27	5,4	—
120	1,36	5,5	5,18
∞	2,80	—	—

Mittelwert:  $K = 9,0 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 5,20$ .

Tabelle 54.

Std. n.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>3</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	1,97	—	5,32
24	1,07	1,1	—
50	1,18	1,1	—
70	1,28	1,3	5,26
∞	2,65	—	—

Mittelwert:  $K = 20,0 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 5,29$ .

In der Tabelle 55 sind die Mittelwerte für  $K$  und  $p_H$  aus den Tabellen 49—54 angegeben.

Tabelle 55.

p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>6</sup>	p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>6</sup>
4,60	14,8	5,00	5,3
4,68	7,2	5,20	9,0
4,83	5,4	5,29	20,0

In der Fig. 6 sind diese Mittelwerte graphisch dargestellt. Längs der  $x$ -Achse sind die  $p_H$ -Werte angegeben, längs der  $y$ -Achse die Werte für  $K \cdot 10^6$ .

Aus der Figur geht hervor, daß das Stabilitätsmaximum für Phenyllessigsäureäthylester bei 80° bei  $p_H = 4,9$  liegt.



In den folgenden Tabellen sind die  $K$ - und  $p_H$ -Werte der Stabilitätsmaxima einiger Ester, die Phenylgruppen enthalten, zusammengestellt und mit acyclischen Estern verglichen.

Tabelle 56.

Ester	$p_H$	$K$	Temp. in °
Methylacetat <sup>1)</sup> . . . . .	5,1	$0,5 \cdot 10^{-7}$	25
Äthylacetat <sup>1)</sup> . . . . .	5,35	$0,2 \cdot 10^{-7}$	25
Phenylacetat . . . . .	4,1	$4,4 \cdot 10^{-7}$	25

Tabelle 57.

Ester	$p_H$	$K$	Temp. in °
Methylacetat <sup>1)</sup> . . . . .	5,1	$0,5 \cdot 10^{-7}$	25
Phenylmethyl-acetat . . . . . (Benzylacetat)	4,35	$< 10^{-8}$	25

Tabelle 58.

Ester	$p_H$	$K$	Temp. in °
Äthylacetat <sup>2)</sup> . . . . .	5,1	ca. $0,2 \cdot 10^{-5}$	80
Äthyl-phenylacetat . . . . .	4,9	$0,5 \cdot 10^{-5}$	80

Wie aus den Tabellen hervorgeht, verschiebt die Phenylgruppe das Stabilitätsmaximum der Ester nach der sauren Seite. Sehr groß ist diese Verschiebung, wie die Tabellen 56 und 57 zeigen, wenn die Phenylgruppe in dem Alkoholradikal substituiert ist. Sitzt die Phenylgruppe in dem Säureradikal wie im Äthyl-phenylacetat, so ist die Verschiebung nicht so groß. Ja, sie liegt sogar nach der alkalischen Seite von dem Stabilitätsmaximum des Äthylformiats gerechnet. Die Verschiebung des Stabilitätsmaximums scheint fast mehr der vom Verfasser früher ausgesprochenen Vermutung zu bestätigen, daß eine stärkere Säure einem Ester entspricht, dessen Stabilität mehr gegen die saure Seite verschoben liegt. Dies zeigt die Tabelle 59, welche die  $p_H$ - und  $K$ -Werte der Stabilitätsmaxima einiger Äthylester, ferner die Dissoziationskonstanten bei 25° der in diesen Estern enthaltenen Säuren angibt.

Tabelle 59.

Ester	$p_H$	$K$ bei 25°	$10^6 \cdot K_{\text{diss.}}$
Ameisensaures Äthyl . . . . .	4,65 (20°)	$5 \cdot 10^{-6}$	21,4
Phenylessigsaures Äthyl . . . . .	4,9 (80°)	—	5,3
Essigsaures Äthyl . . . . .	5,35 (25°)	$2 \cdot 10^{-8}$	1,8
Buttersaures Äthyl . . . . .	5,65 (25°)	$< 10^{-8}$	1,5

Der  $p_H$ -Wert für Phenylessigsaures Äthyl ist zwar bei 80° bestimmt. Wie aus der Tabelle 58 hervorgeht, verschiebt dies doch nicht die Reihenfolge.

<sup>1)</sup> KARLSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 31.

<sup>2)</sup> Interpoliert nach KARLSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 69.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 177.

Wir wollen jetzt die  $K$ -Werte der Tabellen 57—59 diskutieren. Einer der ersten, der die Beziehung zwischen der Zersetzungsgeschwindigkeit der Ester und ihrer Konstitution näher studierte, war REICHER.<sup>1)</sup> Für die von ihm untersuchten gesättigten, aliphatischen Ester stellte es sich heraus, daß die Geschwindigkeit durch Verlängerung der Kohlenstoffkette in die Alkohol- oder Säuregruppe herabgesetzt wird. Dies ist auch von späteren Forschern konstatiert. Alle haben sie doch nur die alkalischen Verseifungskonstanten,  $k_a$ , unter sich verglichen, ebenso wie die saure Konstante nach folgender Formel berechnet:

$$k_s = n \cdot k_a = \frac{n}{0,4343 \cdot t} \log \frac{A}{A - x},$$

$n$  ist die Normalität der Katalysensalzsäure,  $k_s$  die auf 1 n-Salzsäure korrigierte Geschwindigkeit. Wenn man bedenkt, daß das Stabilitätsmaximum sich nach rechts und links für verschiedene Ester verschieben kann, muß man zugestehen, daß ein solcher Vergleich mit großer Unsicherheit behaftet ist. Wir wollen daher untersuchen, ob es nicht besser wäre, die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante  $K$  in den Stabilitätspunkten zu vergleichen. In der Tabelle 60 sind die Werte für  $k_s$  und  $k_a$  nach PALOMAA<sup>2)</sup> und SMITH und OLSSON<sup>3,4)</sup> mit den  $K$ -Werten der Stabilitätspunkte nach KARLSSON<sup>5)</sup> für Methyl- und Äthylacetat zusammengestellt.

Tabelle 60.

Ester	$k_s$	$k_a$	$K$	Temp. in °
Methylacetat . . . .	$6,80 \cdot 10^{-3}$	10,74	$5 \cdot 10^{-8}$	25
Äthylacetat . . . .	$6,58 \cdot 10^{-3}$	6,46	$2 \cdot 10^{-8}$	25

Aus der Tabelle 60 geht also hervor, daß REICHER's Annahme sich auch für  $K$  bestätigt. Die Stabilitätsmaxima der Ester liegen ja hier auch einander sehr nahe. Ebenso nimmt  $K$ , wie  $k_s$  und  $k_a$ , für die Reihe Ameisensaures Äthyl—Essigsaures Äthyl—Buttersaures Äthyl ab, vgl. Tabelle 59. Ganz anders kann doch das Verhältnis werden, wenn die Stabilitätsmaxima weit voneinander liegen, wie für Äthyl- und Phenylacetat, Tabelle 61. Die  $k_s$ - und  $k_a$ -Werte für Phenylacetat stammen von SKRABAL und HUGETZ (S. 236), der  $K$ -Wert vom Verfasser.

<sup>1)</sup> REICHER, Ann. 228 (1885), 257.

<sup>2)</sup> PALOMAA, Ann. Acad. Sci. Fenn. A 4 (1913); A 5 (1914).

<sup>3)</sup> SMITH und OLSSON, Z. phys. Chem. 118 (1925), 99.

<sup>4)</sup> OLSSON, Z. phys. Chem. 118 (1925), 107.

<sup>5)</sup> KARLSSON, l. c.



Tabelle 61.

Ester	$k_s$	$k_a$	$K$	Temp. in °
Methylacetat . . .	$6,80 \cdot 10^{-3}$	10,74	$0,5 \cdot 10^{-7}$	25
Phenylacetat . . .	$4,69 \cdot 10^{-3}$	82,0	$4,4 \cdot 10^{-7}$	25

Die  $k_s$ - und  $k_a$ -Werte widersprechen einander. Bedenkt man aber (Tabelle 56) daß das Stabilitätsmaximum für Phenylacetat sehr weit nach der sauren Seite liegt, so wird das Verhältnis begreiflich.  $K$  für Phenylacetat ist etwa 8 mal größer als für Methylacetat. Die Phenylgruppe beschleunigt also die Zersetzungsgeschwindigkeit.

Für Benzylacetat ist dies ein wenig schwerer zu sehen, weil es nicht gelungen ist, den  $K$ -Wert für das Stabilitätsmaximum zu ermitteln. In der Tabelle 62 sind einige  $K$ -Werte für Methyl- und Benzylacetat für dieselben  $p_H$ -Werte verglichen.

Tabelle 62.

$p_H$	$K$ für Methylacetat	$K$ für Benzylacetat (Phenylmethylacetat)
3,00	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
5,50	$0,06 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
6,00	$0,13 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß die Phenylgruppe beschleunigend wirkt. Für je saurere  $p_H$ -Werte die Konstanten bestimmt sind, desto weniger verschieden sind sie. Für  $p_H = 6,00$  ist das Verhältnis der beiden  $K$ -Werte 70, für  $p_H = 3,00$  gleich 1,7. Dies erklärt auch die Abweichung der Tabelle 61.

Aus der Tabelle 58 geht schließlich hervor, daß eine Phenylgruppe in der Säurekomponente des Esters auch beschleunigend wirkt. Dasselbe haben FINDLAY<sup>1)</sup> und Mitarbeiter auch gefunden. Sie haben das Verhältnis zwischen den  $k_a$ -Werten für Phenylessigsäureäthylester und Essigsäureäthylester zu 1,9 bestimmt. Für die  $K$ -Werte aus der Tabelle 58 ist das Verhältnis 2,5.

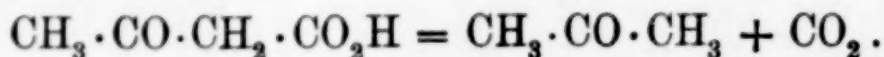
Aus den Tabellen 56—62 geht also hervor: erstens, daß die  $K$ -Werte besser geeignet sind, die Zersetzungsgeschwindigkeiten der Ester zu charakterisieren als die  $k_s$ - und  $k_a$ -Werte, zweitens, die beschleunigende Einwirkung der Phenylgruppe, und drittens, daß eine Phenylgruppe im Alkoholreste des Esters das Stabilitätsmaximum nach der sauren Seite verschiebt.

<sup>1)</sup> FINDLAY, l. c.

## VII. Acetessigsäureäthylester.

Das von KAHLBAUM erhaltene Präparat wurde nach Angaben von ELION<sup>1)</sup> über die Bisulfitverbindung gereinigt und danach im Vakuum umdestilliert. Siedepunkt im Vakuum von 18 mm ist 79 bis 80°. Bei der Verseifung zeigte es sich, daß das Präparat einen Gehalt von 99,7% Ester enthielt. Die Versuchsmethodik war dieselbe wie beim Äthylbutyrat. Die Versuche wurden bei  $25^{\circ} \pm 0,01^{\circ}$  ausgeführt. Der Gehalt an Ester in den Versuchsflüssigkeiten wurde nach Angaben von SKRABAL und ZAHORKA<sup>2)</sup> ermittelt.

Die Untersuchungen der sauren Hydrolyse des Acetessigesters werden dadurch erschwert, daß die freibleibende Acetessigsäure einer Ketonspaltung unterliegt:



Die Kinetik dieser Spaltung ist von ENGFELDT<sup>3)</sup>, WIDMARK<sup>4)</sup>, EULER<sup>5)</sup> und LJUNGGREN<sup>6)</sup> untersucht. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Ketonspaltung in den  $p_{\text{H}}$ -Gebieten, in welchen die Versuche vom Verfasser ausgeführt sind, klein ist. Da auch die bei der Hydrolyse von Acetessigester gebildete Menge Acetessigsäure sehr klein ist, so ist die Ketonspaltung noch kleiner. Für jedes Molekül gespaltene Acetessigsäure wird ein Molekül Kohlensäure gebildet. Die gebildete Menge Kohlensäure ist so klein, daß sie in der Versuchsflüssigkeit gelöst bleibt. In den folgenden Versuchen wird immer mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Daher wird die Kohlensäure als  $\text{HCO}_3^-$  mittitriert. Anstatt die gespaltene Acetessigsäure wird also eine äquivalente Menge  $\text{HCO}_3^-$  bestimmt. Der Acetessigester ist zwar auch eine Säure, aber sehr schwach mit der Dissoziationskonstante  $10^{-10,7}$ . In nachfolgenden Versuchen mit beinahe konstanten Ester Mengen hat es sich gezeigt, daß die Acidität des Acetessigesters die Versuchsergebnisse nicht beeinflusst.

Der erste, der gefunden hat, daß Acetessigester durch schwache Alkalien verseift wird, ist CERESOLE<sup>7)</sup> gewesen. Sehr genaue Unter-

<sup>1)</sup> ELION, Rec. Trav. Chem. Pays.-Bas. 3 (1884), 245.

<sup>2)</sup> SKRABAL u. ZAHORKA, Ber. Wien. Akad. [2] 134 (1925), 560.

<sup>3)</sup> ENGFELDT, Beiträge zu Kenntnisse der Biochemie der Acetonkörper. Lund 1920.

<sup>4)</sup> WIDMARK, Acta Med. Scand. 53 (1920), 393.

<sup>5)</sup> EULER u. ÖLANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 295.

<sup>6)</sup> LJUNGGREN, Ber. 56 (1923), 2469. Katalytisk kolsyreavspjälkning ur Ketokarbonsyror. Lund 1925.

<sup>7)</sup> CERESOLE, Ber. 15 (1882), 1326, 1871.



suchungen sind von GOLDSCHMIDT<sup>1)</sup> und Mitarbeitern und von SKRABAL und ZAHORKA<sup>2)</sup> ausgeführt. Jedoch sind keine Versuche im  $p_H$ -Gebiete 3—7 ausgeführt.

In den folgenden Tabellen sind die angestellten Versuche angegeben. Die Anzahl Kubikzentimeter Bariumhydroxyd im Anfang der Reaktion gibt die Titrationsacidität der Säure- bzw. Pufferlösung an.

Tabelle 63.

Stunden	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 $K \cdot 10^5$	$p_H$ bei 20°
0	1,63	—	2,46
24	1,72	8,1	—
48	1,81	8,1	—
72	1,90	8,1	2,42
$\infty$	21,83	—	—

Mittelwert:  $K = 13,5 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 2,44$ .

Durch Umrechnung wird  $k_s$  zu 0,00087 bestimmt. SKRABAL und ZAHORKA haben den Wert 0,000969 (25°) gefunden und PALOMAA<sup>3)</sup> hat  $k_s$  gleich 0,00107 geschätzt. In Anbetracht, daß die Messungen bei sehr verschiedenen  $p_H$ -Werten ausgeführt sind, ist die Übereinstimmung recht gut.

Tabelle 64.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 $K \cdot 10^5$	$p_H$ b. 19°
0	0,62	—	2,94
1	0,63	2,2	—
5	0,67	2,2	—
7	0,70	2,5	2,94
11	0,74	2,4	—
14	0,77	2,3	2,92
16	0,78	2,2	—
$\infty$	20,72	—	—

Mittelwert:  $K = 1,6 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 2,94$ .

Tabelle 65.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 $K \cdot 10^5$	$p_H$ b. 19°
0	2,97	—	3,35
3	2,99	1,4	—
6	3,01	1,5	—
9	3,03	1,4	—
12	3,05	1,4	3,27
$\infty$	23,02	—	—

Mittelwert:  $K = 1,0 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 3,31$ .

Tabelle 66.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 $K \cdot 10^5$	$p_H$ b. 19°
0	2,18	—	5,20
9	2,22	1,0	—
14	2,24	0,9	—
19	2,26	0,9	5,08
$\infty$	22,40	—	—

Mittelwert:  $K = 0,6 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 5,14$ .

Tabelle 67.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 $K \cdot 10^5$	$p_H$ b. 20°
0	1,45	—	5,43
6	1,48	1,07	—
10	1,50	1,08	—
14	1,52	1,08	—
21	1,55	1,03	5,39
$\infty$	21,58	—	—

Mittelwert:  $K = 0,7 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 5,41$ .

<sup>1)</sup> GOLDSCHMIDT u. OSLAN, Ber. 32 (1899), 3390; GOLDSCHMIDT u. SCHOLZ, Ber. 40 (1907), 624.

<sup>2)</sup> SKRABAL u. ZAHORKA, l. c.

<sup>3)</sup> PALOMAA, Ann. Acad. Scient. Fenn. A 4 (1913).

Tabelle 68.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 19°
0	0,60	—	5,76
6	0,65	1,8	—
10	0,69	1,9	—
14	0,72	1,8	5,70
∞	20,82	—	—

Mittelwert:  $K = 1,3 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 5,73$ .

Tabelle 69.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 19°
0	0,30	—	5,92
6	0,37	2,5	—
10	0,42	2,6	—
14	0,47	2,7	—
21	0,55	2,6	5,90
∞	20,30	—	—

Mittelwert:  $K = 1,8 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 5,91$ .

In der Tabelle 70 sind die Mittelwerte für  $K$  und  $p_H$  aus den Tabellen 63—69 angegeben.

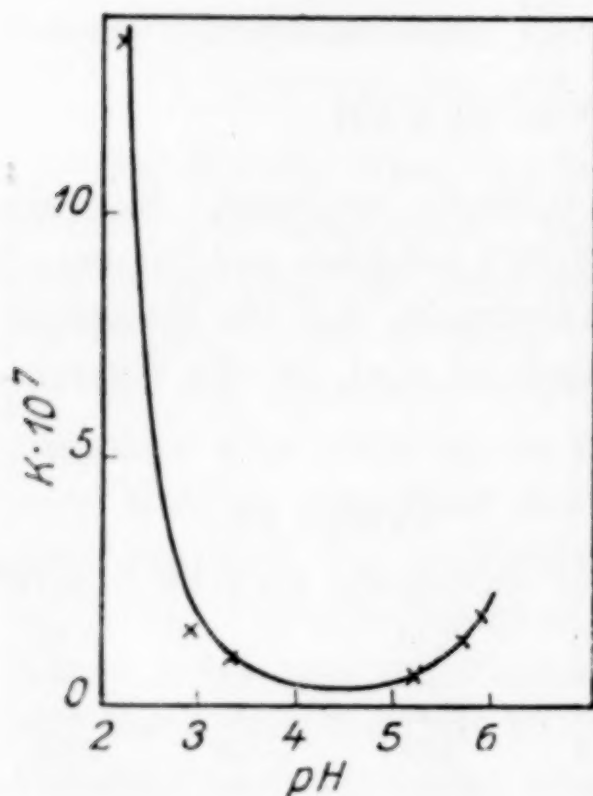


Fig. 7.

Tabelle 70.

p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>7</sup>	p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>7</sup>
2,44	13,5	5,41	0,7
2,92	1,6	5,73	1,3
3,31	1,0	5,91	1,8
5,14	0,6		

In der Fig. 7 sind diese Mittelwerte graphisch dargestellt. Längs der  $x$ -Achse sind die  $p_H$ -Werte angegeben, längs der  $y$ -Achse die Werte für  $K \cdot 10^7$ .

Aus der Figur geht hervor, daß das Stabilitätsmaximum für Acetessigsäureäthylester bei 25° bei  $p_H = 4,4$  liegt.

Die Zersetzung des Acetessigesters folgt also denselben Gesetzen wie die Zersetzung der übrigen Carbonsäureester, wie es auch schon früher von EULER angenommen worden war.

#### VIII. $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester.

Der gereinigte Ester kochte bei 147° (780 mm) und sein Gehalt von  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester war 99,1%. Die Versuchsmethodik war dieselbe wie bei Äthylbutyrat. Die Versuchstemperatur war bei allen Versuchen  $25^\circ \pm 0,01^\circ$ .

In den folgenden Tabellen sind die angestellten Versuche angegeben. Die Anzahl Kubikzentimeter Bariumhydroxyd im Anfang der Reaktion gibt die Titrationsacidität der Säure- bzw. Pufferlösung an.



Tabelle 71.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	1,00	—	2,44
20	1,10	1,09	—
40	1,21	1,14	—
50	1,25	1,09	—
170	1,36	1,13	2,36
∞	21,10	—	—

 Mittelwert:  $K = 18,5 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 2,40$ .

Tabelle 72.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,30	—	2,79
22	0,35	5,0	—
45	0,40	5,0	—
65	0,44	4,7	—
100	0,54	5,3	2,71
∞	20,15	—	—

 Mittelwert:  $K = 8,3 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 2,75$ .

Tabelle 73.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,10	—	3,62
20	0,12	2,2	—
50	0,14	1,8	—
73	0,17	2,1	—
90	0,18	1,9	3,50
∞	20,20	—	—

 Mittelwert:  $K = 3,3 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 3,56$ .

Tabelle 74.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	2,27	—	—
24	2,30	2,7	4,90
50	2,33	2,6	—
70	2,35	2,5	—
100	2,40	2,8	4,80
∞	22,31	—	—

 Mittelwert:  $K = 4,4 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 4,85$ .

Tabelle 75.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,95	—	5,32
25	1,02	6,0	—
50	1,09	6,1	—
74	1,16	6,2	5,28
∞	21,00	—	—

 Mittelwert:  $K = 10,2 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 5,30$ .

Tabelle 76.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,20	—	5,78
26	0,34	1,2	—
50	0,48	1,2	—
76	0,62	1,2	5,58
∞	20,20	—	—

 Mittelwert:  $K = 20,0 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 5,68$ .

In der Tabelle 77 sind die Mittelwerte für  $K$  und  $p_H$  aus den Tabellen 71—76 angegeben.

Tabelle 77.

p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>7</sup>	p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>7</sup>
2,40	18,5	4,85	4,4
2,75	8,3	5,30	10,2
3,56	3,3	5,68	20,0

In der Fig. 8 sind diese Mittelwerte graphisch dargestellt. Längs der  $x$ -Achse sind die  $p_H$ -Werte angegeben, längs der  $y$ -Achse die Werte für  $K \cdot 10^7$ .

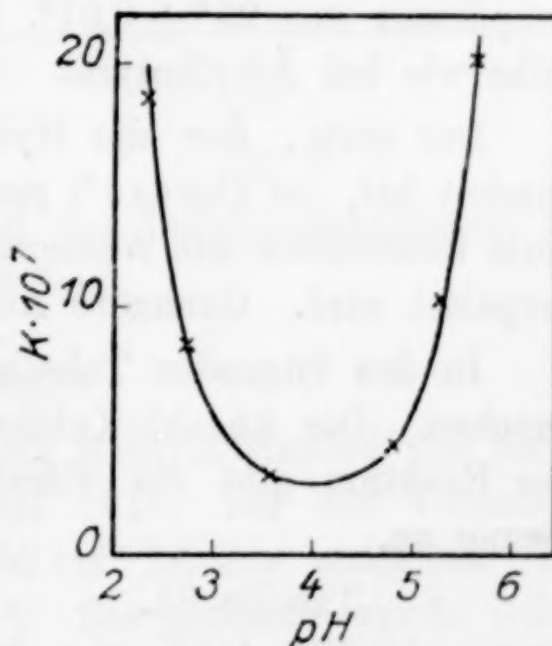


Fig. 8.

Aus der Fig. 8 geht hervor, daß das Stabilitätsmaximum für  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester bei 25° bei  $p_H = 4,0$  liegt.

#### Einfluß der Temperatur.

Um den Temperaturkoeffizienten zu bestimmen, wurden einige Hydrolyseversuche bei 35° unternommen.

Tabelle 78.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,30	—	2,80
25	0,42	1,05	—
50	0,55	1,10	—
75	0,68	1,14	2,74
∞	20,20	—	—

Mittelwert:  $K = 18,3 \cdot 10^{-7}$  für p<sub>H</sub> = 2,76.

Tabelle 79.

Stdn.	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	60 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,98	—	5,36
25	1,13	1,36	—
50	1,29	1,35	—
75	1,44	1,29	5,24
∞	21,01	—	—

Mittelwert:  $K = 22,3 \cdot 10^{-7}$  für p<sub>H</sub> = 5,30.

In der Tabelle 80 werden die Mittelwerte aus den Tabellen 78 und 79 zusammen mit den Geschwindigkeitskonstanten bei 35°, welche für die entsprechenden p<sub>H</sub>-Werte aus der Fig. 8 genommen sind, angegeben.

Tabelle 80.

p <sub>H</sub>	$K \cdot 10^7$		Temperaturkoeffizient
	bei 25°	bei 35°	für 10°
2,76	8,3	18,3	2,2
5,30	10,2	22,3	2,2

## IX. Hippursäureäthylester.

Der bei den Versuchen verwendete Hippursäureäthylester war mehrmals in verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert und schmolz bei 67°. Da der Ester im Wasser sehr schwer löslich ist, konnten nur verdünnte Lösungen benutzt werden. Die Versuchstemperatur war  $25^\circ \pm 0,01^\circ$ . Die Versuchsmethodik war sonst dieselbe wie bei Äthylbutyrat.

Der erste, der die Hydrolyse von Hippursäureäthylester behandelt hat, ist CONRAD<sup>1)</sup> gewesen, der gezeigt hat, daß der Ester beim Destillieren mit Wasserdampf in Hippursäure und Äthylalkohol gespalten wird. Genauere Aciditätsangaben liegen nicht vor.

In den folgenden Tabellen sind die angestellten Versuche angegeben. Die Anzahl Kubikzentimeter Bariumhydroxyd im Anfang der Reaktion gibt die Titrationsacidität der Säure- bzw. Pufferlösung an.

Tabelle 81.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	2,50	—	2,05
1	2,55	7,9	—
2	2,58	6,4	—
4	2,66	6,5	—
8	2,80	6,2	2,05
∞	5,26	—	—

Mittelwert:  $K = 4,5 \cdot 10^{-6}$  für p<sub>H</sub> = 2,05.

Tabelle 82.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	2,90	—	2,20
2	2,95	3,9	—
4	2,98	3,2	—
8	3,06	3,2	2,20
∞	5,66	—	—

Mittelwert:  $K = 2,3 \cdot 10^{-6}$  für p<sub>H</sub> = 2,20.<sup>1)</sup> CONRAD, Journ. prakt. Chem. [2] 15 (1877), 247.



Tabelle 83.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 19°
0	0,27	—	3,10
3	0,28	5,3	—
7	0,30	6,8	—
10	0,31	6,3	3,10
∞	3,03	—	—

Mittelwert:  $K = 4,2 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 3,10$ .

Tabelle 84.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 19°
0	2,07	—	5,32
2	2,08	0	—
4	2,07	0	—
7	2,07	0	—

Mittelwert:  $K = 0$  für  $p_H = 5,32$ .

Tabelle 85.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	1,04	—	5,83
3	1,05	5,3	—
6	1,06	5,3	—
8	1,07	5,9	5,73
∞	3,80	—	—

Mittelwert:  $K = 3,8 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 5,78$ .

Tabelle 86.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	0,27	—	6,13
2	0,29	1,6	—
4	0,31	1,6	—
6	0,33	1,6	6,11
∞	3,03	—	—

Mittelwert:  $K = 1,1 \cdot 10^{-6}$  für  $p_H = 6,12$ .

In der Tabelle 87 sind die Mittelwerte für  $K$  und  $p_H$  aus den Tabellen 81—86 angegeben.

Tabelle 87.

p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>6</sup>	p <sub>H</sub>	K · 10 <sup>6</sup>
2,05	4,5	5,32	0
2,30	2,2	5,75	0,4
3,10	0,4	6,12	1,1

In der Fig. 9 sind diese Werte graphisch dargestellt. Längs der  $x$ -Achse sind die  $p_H$ -Werte angegeben, längs der  $y$ -Achse die Werte für  $K \cdot 10^6$ .

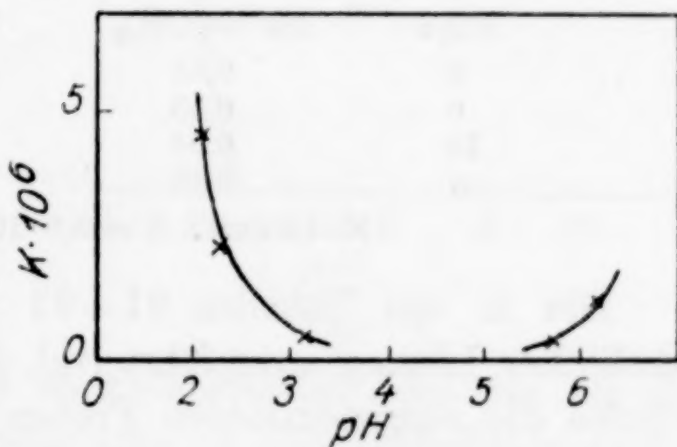


Fig. 9.

Aus der Fig. 9 geht hervor, daß das Stabilitätsmaximum für Hippursäureäthylester bei 25° bei 4,4 liegt.

#### X. Methylacetanilid.

Das bei den Versuchen verwendete Methylacetanilid war mehrmals umkristallisiert und schmolz bei 101°. Bei den Versuchen wurden 5 g Methylacetanilid zu 1000 cm<sup>3</sup> Lösung aufgelöst. Die Versuchstemperatur war  $25^\circ \pm 0,01^\circ$ . Die Acidität wurde durch Titrieren mit Bariumhydroxyd und mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß die Gegenwart von Methylanilin auf die Titration der Essigsäure bei Verwendung dieses Indikators nicht einwirkt. Da die Hydrolyse des Methylacetanilids sehr langsam geht, mußte dieselbe ohne Pufferlösung unternommen werden. Die in den Tabellen 88—90 angegebenen Versuchsserien wurden mit Salzsäure sauer gemacht, die

in den Tabellen 91—93 mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht. Der Minimumpunkt für die Geschwindigkeit der Hydrolyse konnte nicht direkt festgestellt werden, sondern wurde durch Interpolation bestimmt. Jede Probe enthielt 25 cm<sup>3</sup>. Die in den Tabellen angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei Titrationen. Die Anzahl Kubikzentimeter Bariumhydroxyd im Anfang der Reaktion in den Versuchen 88—89 gibt die Titrationsacidität der Säure- bzw. Pufferlösung an.

Tabelle 88.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 18°
0	2,56	—	2,05
6	2,63	6,0	—
9	2,66	5,7	—
15	2,72	5,5	2,04
∞	11,10	—	—

Mittelwert:  $K = 4,0 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 2,04$ .

Tabelle 89.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> b. 19°
0	1,02	—	2,52
6	1,05	2,5	—
11	1,08	2,8	2,40
∞	9,56	—	—

Mittelwert:  $K = 1,8 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 2,46$ .

Tabelle 90.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>5</sup>	p <sub>H</sub> bei 18
0	0,52	—	2,72
6	0,53	8,5	—
12	0,54	8,5	2,71
∞	9,06	—	—

Mittelwert:  $K = 5,9 \cdot 10^{-8}$  für  $p_H = 2,72$ .

Die in den Tabellen 91—93 angegebenen Versuche sind in alkalischer Lösung ausgeführt (vgl. die p<sub>H</sub>-Werte). Vor der Titration wurden die ausgenommenen Proben mit HCl versetzt.

Tabelle 91.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 20°
0	0,14	—	10,08
1	0,16	1,0	—
2	0,18	1,0	—
3	0,21	1,2	10,00
∞	8,68	—	—

Mittelwert:  $K = 7,4 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 10,04$ .

Tabelle 93.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 20°
0	0,27	—	10,82
1	0,31	2,0	—
2	0,35	2,0	—
3	0,38	1,8	10,70
∞	8,81	—	—

Mittelwert:  $K = 13,4 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 10,76$ .

Tabelle 92.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 20°
0	0,20	—	10,39
1	0,23	1,5	—
2	0,26	1,5	—
3	0,30	1,7	—
4	0,33	1,6	10,31
∞	8,74	—	—

Mittelwert:  $K = 10,9 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 10,35$ .

Tabelle 94.

Tage	cm <sup>3</sup> Ba(OH) <sub>2</sub>	144 K · 10 <sup>4</sup>	p <sub>H</sub> b. 20°
0	0,04	—	11,69
1	0,10	3,1	—
2	0,16	3,0	—
3	0,22	3,1	—
4	0,28	3,1	11,59
∞	8,58	—	—

Mittelwert:  $K = 21,4 \cdot 10^{-7}$  für  $p_H = 11,64$ .

In der Tabelle 95 sind die Mittelwerte für  $K$  und  $p_H$  aus den Tabellen 88—94 angegeben.



Tabelle 95.

$p_H$	$K \cdot 10^7$	$p_H$	$K \cdot 10^7$
2,04	4,0	10,35	10,9
2,46	1,8	10,76	13,4
2,72	0,6	11,64	21,4
10,04	7,4		

In der Fig. 10 sind diese Werte graphisch dargestellt. Längs der  $x$ -Achse sind die  $p_H$ -Werte, längs der  $y$ -Achse der Werte für  $K \cdot 10^6$  angegeben.

Aus der Fig. 10 geht hervor, daß das Stabilitätsmaximum für Methylacetanilid bei 25° bei etwa  $p_H = 6,0$  liegt.

In der Tabelle 96 sind die Stabilitätsmaxima von Benzamid, Acetanilid und Methylacetanilid angegeben.

Tabelle 96.

stoff	Temp. in °C	$p_H$
Benzamid . . . . .	80	5,8
Acetanilid . . . . .	40	6,2
Methylacetanilid . . . . .	25	6,0

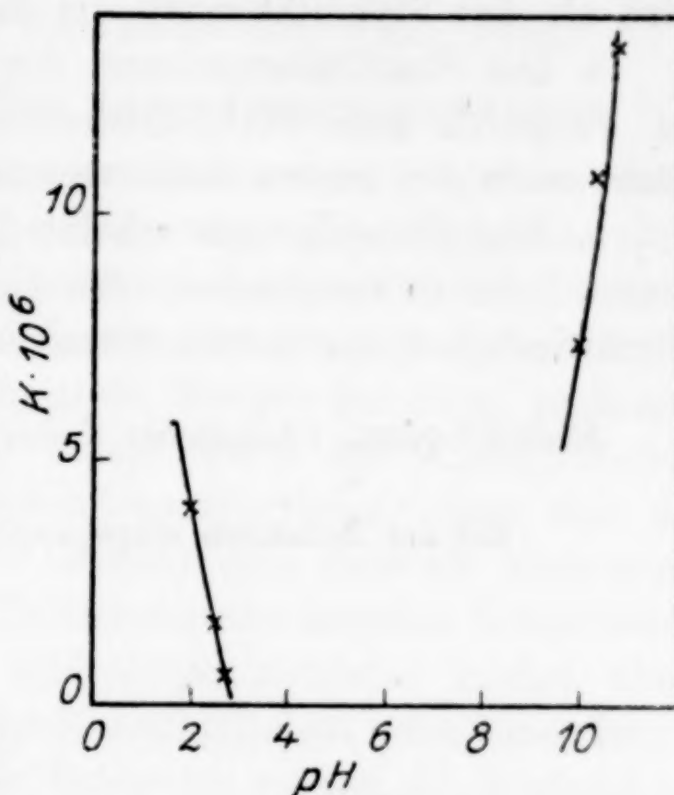


Fig. 10.

Das Stabilitätsmaximum für Methylacetanilid liegt wie für die früher schon untersuchten Stoffe sehr nahe an dem Neutralitätspunkte.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde das maximale Aciditäts-Stabilitätsgebiet von zehn Stoffen untersucht und für die Stabilitätsmaxima wurden folgende Werte ermittelt:

Stoff	Temp. in °C	$p_H$
Buttersäure-Äthylester . . . . .	25	5,65
Benzoessäure-Methylester . . . . .	80	4,0
Benzoessäure-Äthylester . . . . .	80	4,15
Phenylacetat . . . . .	25	4,1
Benzylacetat . . . . .	25	4,3
Phenylelessigsäure-Äthylester . . . . .	25	4,9
Acetessigsäure-Äthylester . . . . .	25	4,4
$\alpha$ -Chlorpropionsäure-Äthylester . . . . .	25	4,0
Hippursäure-Äthylester . . . . .	25	4,4
Methylacetanilid . . . . .	25	6,0

2. Die Stoffe, welche sowohl von Säuren als von Basen hydrolysiert werden, lassen sich in wenigstens zwei Klassen zusammenfassen, von welchen die eine durch ein Stabilitätsmaximum bei

$p_{\text{H}} = 5$  (und höheren Säuregraden) gekennzeichnet ist, während die Angehörigen der anderen Klasse (sekundäre Amine u. a.) ein Stabilitätsmaximum näher am Neutralpunkt besitzen.

3. Bei den Fettsäureestern scheint sich eine gewisse Regelmäßigkeit geltend zu machen, indem das Stabilitätsmaximum des Esters einer schwächeren Säure bei geringerer Acidität gefunden wird als das Stabilitätsmaximum des Esters einer stärkeren Säure.

4. Das Stabilitätsmaximum des Methylesters einer Säure scheint im Vergleich zum Stabilitätsmaximum des Äthylesters derselben Säure nach der sauren Seite verschoben zu sein.

5. Eine Phenylgruppe scheint das Stabilitätsmaximum nach der sauren Seite zu verschieben. Sie beschleunigt auch die Zersetzungsgeschwindigkeit der untersuchten Ester.

*Stockholm, Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1928.



## Diffusion in kristallisierten Verbindungen.

Von C. TUBANDT, HERM. REINHOLD und WILH. JOST.

### Die Arbeitsmethode und ihre Anwendungsmöglichkeiten.

Läßt man durch ein System von mehreren mit glatten Endflächen aneinandergedrückten Pastillen oder Kristallplatten eines elektrolytisch leitenden Salzes Gleichstrom hindurchfließen, so kann man bei passender Versuchsanordnung (Schutz gegen das Durchwachsen von Metallfäden) beliebig große Mengen der einen, praktisch allein beweglichen Ionenart des Salzes durch die Kontaktflächen der verschiedenen Zylinder hindurchtransportieren, ohne daß die einzelnen Zylinder sich in ihrem Gewicht oder sonstwie verändern, ohne daß insbesondere auch eine Verkittung oder sonstige Veränderung der Kontaktflächen eintritt. Auf dieser zunächst höchst überraschenden Unveränderlichkeit der Kontaktflächen beim Ionendurchtritt beruht, wie wir an zahlreichen Beispielen zeigten, die Möglichkeit, die Überföhrungszahlen sowohl in rein elektrolytisch als auch in gemischt leitenden Kristallen mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

Dasselbe ist der Fall, wenn in der gleichen Versuchsanordnung zwei verschiedene Salze einander beröhren, die, wie etwa  $\text{AgCl}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$ , das gleiche bewegliche Ion enthalten, oder, wie etwa  $\text{AgCl}$  und  $\text{NaCl}$  oder  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{BaBr}_2$ , beide Kationen- oder beide Anionenleiter sind, jedoch mit verschiedenem beweglichem Ion. In letzterem Falle wird bei Stromdurchgang die bewegliche Ionenart des reinen Salzes allmählich durch das in dem Strom äquivalente Menge durch die Kontaktfläche hindurchtretende bewegliche Ion des anderen Salzes ersetzt, gleichviel ob das bei dem Ionenübertritt neu entstehende Salz mit dem, in welchem die Ionensubstitution stattfindet, mischbar ist oder nicht. Der Umfang, in dem Substitution stattgefunden hat, läßt sich in einfachster Weise bestimmen durch die Gewichtsänderungen, die der betreffende Salzzylinder infolge des Ionenersatzes erfährt. In geeigneten Fällen, wie z. B. bei den beiden Anionenleitern  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$ , wo die Beweglichkeiten der wanderungsfähigen Ionen im Mischkristall nur wenig voneinander differieren, kann man die Substitution leicht bis zur

Vollständigkeit durchführen, ein Salz also unter vollständigem Austausch der beweglichen Ionenart in ein anderes verwandeln, ohne daß die Grenzflächen dabei Schaden leiden, ohne daß die Zahl der Gitterpunkte im Raume der einzelnen Salzzylinder sich merklich verändert. Das Verfahren gewährt damit zugleich die Möglichkeit zu weitestgehender Reinigung von Kristallen, ohne ihren Bestand sonst irgendwie anzugreifen.

Die Unversehrtheit der Zylindergrenzflächen bleibt schließlich auch dann noch erhalten, wenn von den beiden Salzen, etwa NaCl und BaCl<sub>2</sub>, das eine Kationen-, das andere Anionenleiter ist, die beweglichen Ionen also in der Grenze aufeinanderstoßen, in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit dann aber selbstverständlich nur bei dem einen Salz (BaCl<sub>2</sub>), während bei dem andern ein Gitteranbau stattfindet.

In ganz gleicher Weise wie bei dem einseitigen Materietransport im elektrischen Felde wird Unveränderlichkeit und damit Konstanz der Zahl der Gitterpunkte im Raume der einzelnen Salzzylinder angetroffen, wenn zwei feste Salze ineinander diffundieren, Ionen also nach beiden Seiten hin die Grenze passieren. Da in festen Salzen praktisch gewöhnlich nur eine Ionenart beweglich, Mischkristallbildung durch Diffusion also nur zwischen Kationen- oder zwischen Anionenleitern möglich ist, so muß sich der Diffusionsvorgang hierbei so regeln, daß für jedes Ion, das von dem einen Salzzylinder durch die Grenzfläche hindurch in den anderen Zylinder übertritt, gleichzeitig ein im gleichen Sinne geladenes Ion in umgekehrter Richtung die Grenze passiert, in jedem Falle also durch diese hindurch ein Austausch äquivalenter Mengen gleich geladener Ionen stattfindet.

Damit ist dann aber sofort ein äußerst bequemer und exakter Weg zur quantitativen Verfolgung des Diffusionsvorganges gegeben: der Diffusionseffekt ergibt sich ohne jede Analyse unmittelbar und sehr genau aus den Gewichtsänderungen, die die einzelnen Zylinder bei der Diffusion erfahren haben. In Tabelle 1 sind einige Beispiele angeführt, die diesen Austausch äquivalenter Ionenmengen durch die Grenzflächen hindurch und damit deren völliges Intaktbleiben auch bei Bewegung größerer Stoffmengen mit aller Schärfe zum Ausdruck bringen: die unter entsprechender Annahme nach

$$m_1 = d \frac{A_1}{A_1 - A_2} \quad \text{und} \quad m_2 = d \frac{A_2}{A_1 - A_2}$$

( $d$  = Gewichtsänderung der Salzzylinder,  $A_1$  und  $A_2$  die Atom-

Zusammensetzung der Zylinder nach dem Versuch

Durch die Grenzfläche

Gewichts-

Gewicht

berechn. aus den  
gefunden.



Nr.	System	Gewicht		Gewichts- änderung	Durch die Grenzfläche diffund. Ionenmenge	Zusammensetzung der Zylinder nach dem Versuch		berechn. aus den Ausgangsmengen bei Konz.- Ausgleich
		vor dem Versuch	nach dem Versuch			berechn. aus der Gewichtsänderung	gefund. durch Analyse	
1	Ag <sub>2</sub> S Cu <sub>2</sub> S	1,1052 1,4910	0,9444 1,6518	- 0,1608 + 0,1608	0,2307 Cu 0,3915 Ag	0,2307 Cu 0,3915 Ag	— 0,3913 Ag	— —
2	AgJ	1,4972	1,4391	- 0,0581	0,0834 Cu	{0,0834 Cu 0,5465 Ag	0,0828 Cu 0,5466 Ag	— —
3	AgJ, CuJ (30% CuJ)	1,4896	1,5470	+ 0,0574	0,1414 Ag	{0,0911 Cu 0,5853 Ag	0,0902 Cu 0,5856 Ag	— —
4	AgJ	5,9104	5,9004	- 0,0100	0,0144 Cu	{0,0144 Cu 2,6911 Ag	0,0140 Cu 2,6905 Ag	— —
5	AgJ, CuJ (5% CuJ)	2,0603	2,0702	+ 0,0099	0,0244 Ag	{0,0202 Cu 0,9233 Ag	0,0201 Cu 0,9230 Ag	— —
6	AgBr	1,6089	1,5884	- 0,0205	0,0014 Li	{0,7173 Ag 0,0014 Li	0,7166 Ag	—
7	AgJ, LiJ (6,6% LiJ)	1,4215	1,4421	+ 0,0206	0,0219 Ag	—	—	—
8	CuBr	1,2489	1,1109	- 0,1380	0,1980 Cu	{0,3814 Ag 0,1980 Cu	0,3810 Ag	—
9	CuBr	0,9549	1,0929	+ 0,1380	0,3360 Ag	{0,3360 Ag 0,2250 Cu	0,3357 Ag 0,2244 Cu	— —
10	Ag <sub>2</sub> Se	3,2778	2,8138	- 0,4640	0,6657 Cu	{1,7334 = 61,60% Ag <sub>2</sub> Se 1,0804 = 38,40% Cu <sub>2</sub> Se	—	{62,02% Ag <sub>2</sub> Se 37,98% Cu <sub>2</sub> Se
11	Cu <sub>2</sub> Se	2,0078	2,4718	+ 0,4640	1,1297 Ag	{1,5444 = 62,48% Ag <sub>2</sub> Se 0,9274 = 37,52% Cu <sub>2</sub> Se	—	—
12	AgJ	2,4178	2,2002	- 0,2176	0,3122 Cu	{1,2647 = 57,48% AgJ 0,9355 = 42,52% CuJ	—	{57,58% AgJ 42,42% CuJ
13	CuJ	1,7812	1,9988	+ 0,2176	0,5298 Ag	{1,1531 = 57,69% AgJ 0,8457 = 42,31% CuJ	—	—
14	AgBr	1,9840	1,7827	- 0,2013	0,2888 Cu	{1,1306 = 63,42% AgBr 0,6521 = 36,58% CuBr	—	{63,57% AgBr 36,43% CuBr
15	CuBr	1,1369	1,3374	+ 0,2005	0,4901 Ag	{0,8526 = 63,75% AgBr 0,4847 = 36,25% CuBr	—	—

gewichte der diffundierenden Ionen) berechneten diffundierten Ionenmengen (Spalte 6 und 7) stimmen, wie man sieht, mit den durch Analyse der einzelnen Zylinder gefundenen Werten (Spalte 8 und 9) ausgezeichnet überein.

Es ist klar, daß dieser Weg, Diffusionseffekte zu bestimmen, um so genauere Resultate liefern wird, je verschiedener die Atomgewichte der beiden diffundierenden Ionenarten sind (vgl. etwa das System AgJ-LiJ), und daß in solchen Fällen schon ganz geringfügige Effekte, die durch Analyse quantitativ nur noch schwierig erfaßt werden können, sich mit voller Sicherheit ermitteln lassen.

Für den bei der Diffusion schließlich eintretenden vollständigen Konzentrationsausgleich und die Genauigkeit, mit der sich dieser auf dem angegebenen Wege durch eine einzige Wägung feststellen läßt, bringen die Versuche 6—8 (Tabelle 1) einige Belege. Der dort zuletzt angeführte Versuch mit AgBr und CuBr ist insofern von besonderem Interesse, weil es sich dabei um zwei Salze handelt, über deren Mischbarkeit sich bisher nur so viel feststellen ließ, daß sie, wenn überhaupt vorhanden, nur äußerst gering sein kann.<sup>1)</sup> Die gemeinsam mit JOH. GEILER festgestellte, schließlich zu völligem Konzentrationsausgleich in beiden Salzzylindern führende Diffusion läßt an einer begrenzten Mischbarkeit der beiden Salze keinen Zweifel, und zwar muß diese eine beidseitige sein, da andernfalls keine Diffusion, insbesondere keine mit vollständigem Konzentrationsausgleich, der nichts anderes bedeuten kann als die Entstehung gleicher mechanischer Gemische der beiden Arten gesättigter Mischkristalle in beiden Zylindern, möglich sein würde.<sup>2)</sup> Da alle beidseitig mischbaren Salzpaare, und seien die Grenzen der Mischbarkeit noch so eng gezogen, sich ebenso werden verhalten müssen, ist in derartigen Diffusionsversuchen ein Mittel an die Hand gegeben, das es ermöglicht, selbst äußerst eng begrenzte Mischbarkeit fester Salze, die sich auf anderem Wege infolge ihrer Geringfügigkeit nicht mehr einwandfrei feststellen läßt, noch mit Sicherheit nachweisen zu können.

<sup>1)</sup> REICHEL [Monatsh. 46 (1925), 355] fand bei der Kristallisation aus wäßriger Lösung eine geringe einseitige Löslichkeit des AgBr in CuBr, während BARTH und LUNDE [Z. phys. Chem. 122 (1926), 309] röntgenographisch keinerlei Mischbarkeit der aus dem Schmelzfluß erstarrenden beiden Salze feststellen konnten, es nach analogen Beobachtungen bei den beiden Chloriden aber dennoch für möglich halten, daß eine begrenzte beiderseitige Mischbarkeit vorhanden sein könnte.

<sup>2)</sup> Daß auch bei chemischen Umsetzungen begrenzte Mischbarkeit der Diffusion nicht hindernd im Wege steht, wird durch die weiter unten (S. 259 ff.) angeführte Gleichgewichtsreaktion  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{CuCl} = 2\text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{S}$  erwiesen.



Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7
	Gewicht vor   nach der Diffusion	Gewichts- änderung	Durch die Grenze diff. Ionenmenge, berechnet aus 3)	Zusammensetzung der beiden Zylinder nach der Diffusion berechnet aus 4)	vor berechnet aus 5)	Tatsächl. Gehalt des Misch- kristalls
Ag <sub>2</sub> S-Cu <sub>2</sub> S- Mischkristall	1,6148	+ 0,1174	{ + 0,2858 Ag - 0,1684 Cu	78,26% = 1,3556 g Ag <sub>2</sub> S 21,74% = 0,3766 g Cu <sub>2</sub> S	1,0273 g = 63,63% Ag <sub>2</sub> S 0,5875 g = 36,37% Cu <sub>2</sub> S	63,66% Ag <sub>2</sub> S 36,34% Cu <sub>2</sub> S
	1,0874	- 0,1174	{ - 0,2858 Ag + 0,1684 Cu	78,26% Ag <sub>2</sub> S 21,74% Cu <sub>2</sub> S	— —	— —
AgJ-CuJ- Mischkristall	1,9924	+ 0,0971	{ + 0,2364 Ag - 0,1393 Cu	79,42% = 1,6595 g AgJ 20,58% = 0,4300 g CuJ	1,1441 g = 57,45% AgJ 0,8475 g = 42,55% CuJ	57,58% AgJ 42,42% CuJ
	2,1258	- 0,0971	{ - 0,2364 Ag + 0,1393 Cu	79,42% AgJ 20,58% CuJ	— —	— —

Die Einfachheit und Genauigkeit, mit der das Verfahren arbeitet, führte zu dem Versuche, es auch in anderer Richtung zu analytischen Zwecken heranzuziehen. Vorzüglich bewährt hat es sich besonders bei der Ermittlung unbekannter Konzentrationen von Mischkristallen. Kombiniert man einen solchen Mischkristall mit einem der reinen Salze und läßt die Diffusion bei geeigneter Temperatur bis zum Konzentrationsausgleich, also bis zur Gewichtskonstanz der einzelnen Zylinder fortschreiten, so ergeben sich aus den beobachteten Gewichtsänderungen ohne weiteres die nach beiden Seiten hin durch die unveränderte Grenzfläche hindurchgetretenen Ionenmengen und damit, da der eine Zylinder ursprünglich aus einem der reinen Salze bestand, auch die Gewichtsmengen, die von den beiden beweglichen Ionenarten in diesem Zylinder im Endzustand enthalten sind. Da an-

dererseits die beiden Zylinder im Endzustand die gleiche Zusammensetzung besitzen, so kann man nun umgekehrt auch die ursprüngliche Konzentration des angewandten Mischkristalls berechnen. Einige in dieser Weise durchgeführte Bestimmungen sind in vorstehender Tabelle 2 wiedergegeben. Die Versuchstemperatur betrug bei dem  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ -Mischkristall  $230^\circ$ , bei dem  $\text{AgJ}$ - $\text{CuJ}$ -Mischkristall  $270^\circ$ ; die Versuchsdauer wurde mit 100 bzw. 40 Stunden mit Absicht länger als nötig bemessen (vgl. weiter unten). Kontrollversuche ergaben mit den angeführten fast identische Werte.

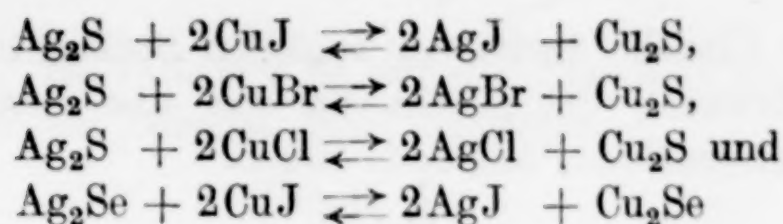
Umgekehrt kann das Verfahren auch bei der Reindarstellung von Mischkristallen bestimmter Konzentration, besonders dann, wenn eine der Komponenten für sich nicht ganz rein zu gewinnen oder beim Zusammenschmelzen Zersetzung oder Sublimation zu befürchten ist, gute Dienste leisten. So haben wir z. B. die für die weiter unten angeführten Diffusionsmessungen benutzten reinen  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ -Mischkristalle so gewonnen, daß zunächst durch Diffusion von nicht ganz reinem ( $\text{CuS}$ - oder  $\text{Cu}$ -haltigem)  $\text{Cu}_2\text{S}$  gegen reines  $\text{Ag}_2\text{S}$  ein Mischkristall höherer Konzentration hergestellt und dieser dann mit einem zweiten oder auch mehreren anderen  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zylindern, deren Gewicht der gewünschten Konzentration des Mischkristalls entsprechend bemessen wurde, zum Konzentrationsausgleich gebracht wurde. In Tabelle 3 ist auch hierfür ein Beispiel angeführt.

Tabelle 3.

	Gewicht		Gewichts- änderung	Gewicht nach 3 Tagen	Gewichts- änderung	Diffund. Cu	Gehalt an $\text{Cu}_2\text{S}$	
	an- fängl.	nach 15 Std.					g	Mol-%
$\text{Cu}_2\text{S}$	1,1031	1,3431	+ 0,2400	—	—	—	—	—
$\text{Ag}_2\text{S}$ I	1,6477	1,4077	— 0,2400	1,5868	— 0,0609	0,0874	0,1094	6,90
$\text{Ag}_2\text{S}$ II	1,5266	—	—	1,4704	— 0,0562	0,0812	0,1017	6,92
$\text{Ag}_2\text{S}$ III	1,2445	—	—	1,1988	— 0,0457	0,0656	0,0821	6,85
$\text{Ag}_2\text{S}$ IV	1,1512	—	—	1,1088	— 0,0424	0,0608	0,0761	6,87
$\text{Ag}_2\text{S}$ V	0,9208	—	—	0,8865	— 0,0343	0,0492	0,0616	6,95

Wir haben schließlich auch mit Erfolg versucht, das Verfahren zur Untersuchung von chemischen Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen festen Systemen, über die zurzeit noch fast nichts bekannt ist, zu verwenden. Als Beispiele — Ausführlicheres über diese Gleichgewichte und ihre thermodynamische Behandlung wird an anderer Stelle erscheinen — mögen hier einige Angaben über die Reaktionen





Platz finden.

Da die an diesen Reaktionen beteiligten Stoffe sämtlich Kationenleiter<sup>1)</sup> und die Halogenide, Sulfide und Selenide des Silbers und Kupfers unter sich (Chloride und Bromide beidseitig begrenzt) mischbar sind, so muß bei Berührung je zweier Salzzylinder der angegebenen Art in gleicher Weise, wie es bei den Sulfiden, Seleniden, Jodiden usw. unter sich der Fall ist, durch die Grenzfläche hindurch ein Austausch der allein beweglichen Ag<sup>+</sup>- und Cu<sup>+</sup>-Ionen möglich sein, so daß man schließlich, durch die ursprüngliche Grenze scharf geschieden, zwei Arten von Mischkristallen — (Ag<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>)S und (Ag, Cu)J, (Ag<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>)Se und (Ag, Cu)J usw. — erhält, die miteinander im chemischen Gleichgewicht stehen.

Die Gleichgewichtskonzentration oder die zu einem beliebigen Zeitpunkt vor Erreichung des Gleichgewichts in den beiden festen Phasen vorhandene Konzentration kann auch hier durch einfache Wägung mit aller Genauigkeit bestimmt werden.

Wie die in Tabelle 4—6 angeführten Versuche zeigen, liegt das Gleichgewicht sehr stark auf der Seite der Silberhalogenide<sup>2)</sup> bzw. des Cu<sub>2</sub>S oder Cu<sub>2</sub>Se. Mit steigender Temperatur wird es, dem Vorzeichen der Wärmetönung entsprechend, zugunsten des Ag<sub>2</sub>S bzw. Ag<sub>2</sub>Se verschoben. Es wird von beiden Seiten her erreicht. Daß es bei der Reaktion  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{CuJ} \rightleftharpoons 2\text{AgJ} + \text{Cu}_2\text{S}$  (Tab. 4) beim Ausgang von Cu<sub>2</sub>S und AgJ etwas stärker nach der Seite dieser beiden Stoffe verschoben erscheint, ist darauf zurückzuführen, daß das angewandte Cu<sub>2</sub>S nicht ganz rein, sondern etwas CuS-haltig war.

<sup>1)</sup> Reines CuJ ist bei 200° ein metallischer, bei 300° ein gemischter Leiter mit 25% Ionenleitung. [Bezüglich des mit der Temperatur sich vollziehenden Überganges von rein metallischer zu rein elektrolytischer Leitung vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 195.] Im Mischkristall mit AgJ jedoch tritt die metallische Leitung des CuJ mit wachsendem AgJ-Gehalt immer stärker zugunsten der elektrolytischen Leitung zurück; der bei den hier angeführten Diffusionsversuchen schließlich entstehende AgJ-reiche Mischkristall leitet bei allen Temperaturen rein elektrolytisch. Dasselbe gilt für die silberreichen Mischkristalle des im reinen Zustande bei der Versuchstemperatur (210°) gemischt leitenden CuBr und CuCl.

<sup>2)</sup> In dem für die Reaktion  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{CuCl} \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{S}$  angeführten Versuch ist das Gleichgewicht wahrscheinlich noch nicht erreicht.

Die gleiche Ursache dürfte der analogen Beobachtung von HEVESY und RIENÄCKER<sup>1)</sup>, die gleichzeitig mit uns dieses Gleichgewicht bei 445° untersuchten, zugrunde liegen.

Tabelle 4.



	Gewicht vor   nach dem Versuch		Gewichts- änderung	Nach dem Versuch vorhand. Ionenmenge Wägung   Analyse		Konzentration der Mischkristalle im Gleichgewicht	
Gleichgewicht bei 200°, Zeit: 4,9 Tage.							
a) Ag <sub>2</sub> S	1,4562	0,9397	− 0,5165	{ 0,7410 Cu 0,0104 Ag	{ 0,7414 Cu 0,0105 Ag	99,19 Mol-%	Cu <sub>2</sub> S Ag <sub>2</sub> S
CuJ	2,2386	2,7546	+ 0,5160	{ 1,2575 Ag 0,0060 Cu	{ 1,2584 Ag 0,0063 Cu	0,81 99,22 0,78	„ „ „ CuJ
b) Cu <sub>2</sub> S	0,9309	0,9332	+ 0,0023	{ 0,7402 Cu 0,0056 Ag	— 0,0053 Ag	99,56 0,44	„ „ Cu <sub>2</sub> S Ag <sub>2</sub> S
AgJ	2,7448	2,7425	− 0,0023	{ 1,2555 Ag 0,0033 Cu	{ 1,2563 Ag 0,0035 Cu	99,58 0,42	„ „ AgJ CuJ
Gleichgewicht bei 300°, Zeit: a) 3,7 Tage, b) 4,9 Tage.							
a) Ag <sub>2</sub> S	1,4008	0,9105	− 0,4903	{ 0,7034 Cu 0,0259 Ag	— —	97,88 Mol-%	Cu <sub>2</sub> S Ag <sub>2</sub> S
CuJ	2,1537	2,6435	+ 0,4898	{ 1,1937 Ag 0,0151 Cu	— —	2,12 97,89 2,11	„ „ „ CuJ
b) Cu <sub>2</sub> S	0,9187	—	—	{ — —	0,7130 Cu 0,0127 Ag	98,96 1,04	„ „ Cu <sub>2</sub> S Ag <sub>2</sub> S
AgJ	2,7109	—	—	{ — —	1,2333 Ag 0,0076 Cu	98,97 1,03	„ „ AgJ CuJ
Ag <sub>2</sub> S + 2 CuBr $\rightleftharpoons$ 2 AgBr + Cu <sub>2</sub> S; t = 210°, Zeit: 23 Tage.							
Ag <sub>2</sub> S	1,2990	1,0168	− 0,2822	{ 0,5071 Cu <sub>2</sub> S 0,5098 Ag <sub>2</sub> S	— —	60,76 Mol-%	Cu <sub>2</sub> S Ag <sub>2</sub> S
CuBr	0,9222	1,2044	+ 0,2822	{ 1,1961 AgBr 0,0083 CuBr	— —	39,24 99,10 0,90	„ „ „ AgBr CuBr
Ag <sub>2</sub> S + 2 CuCl $\rightleftharpoons$ 2 AgCl + Cu <sub>2</sub> S; t = 210°, Zeit: 23 Tage.							
Ag <sub>2</sub> S	1,7236	1,5230	− 0,2006	{ 0,3594 Cu <sub>2</sub> S 1,1643 Ag <sub>2</sub> S	— —	32,45 Mol-%	Cu <sub>2</sub> S Ag <sub>2</sub> S
CuCl	1,3896	1,5902	+ 0,2006	{ 0,6470 AgCl 0,9426 CuCl	— —	67,55 32,17 67,83	„ „ „ AgCl CuCl

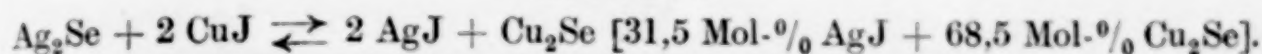
Die Möglichkeit, die Gleichgewichtskonzentration einfach durch Wägung der einzelnen Systemteile, also ohne diese durch die Analyse zerstören zu müssen, genau bestimmen zu können, bringt den weiteren Vorteil mit sich, daß ein und dasselbe System mehrfach benutzt, insbesondere die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur ohne Wechsel des Materials untersucht und durch Wiedereinstellung derselben Temperaturen im gleichen Versuch die einfachste und sicherste Kontrolle darüber vorgenommen werden kann, ob die jeweils gefundenen Werte die wirklichen Gleichgewichts-

<sup>1)</sup> HEVESY und G. RIENÄCKER, Ann. d. Phys. 84 (1927), 684.



lagen darstellen. In Tabelle 5 ist für die Reaktion  $\text{Ag}_2\text{Se} + 2\text{CuJ} = 2\text{AgJ} + \text{Cu}_2\text{Se}$  ein Beispiel dafür angeführt.

Tabelle 5.



mp.	300°			200°		300°	
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach 25 Std. bei 300°	Konzentration der Mischkristalle	Gewicht nach weiteren 7 Tagen bei 200°	Gleichgewichtskonzentration	Gewicht nach weiteren 7 Tagen bei 300°	Gleichgewichtskonzentration
AgJ	2,6570	2,6348	{ 95,57% AgJ 4,43% CuJ	2,6460	{ 97,81% AgJ 2,19% CuJ	2,6308	{ 94,7% AgJ 5,3% CuJ
Ag <sub>2</sub> Se	2,5344	2,5566	{ 2,03% Ag <sub>2</sub> Se 97,97% Cu <sub>2</sub> Se	2,5454	{ 1,00% Ag <sub>2</sub> Se 99,00% Cu <sub>2</sub> Se	2,5592	{ 2,4% Ag <sub>2</sub> Se 97,6% Cu <sub>2</sub> Se

Tabelle 6.

Temp. 300°.

Versuchsdauer	Gewichte vor dem Versuch		Zusammensetzung nach dem Versuch	
1 Std.	Ag <sub>2</sub> S	1,4148	{ 45,93 Mol-% Cu <sub>2</sub> S 54,07 „ Ag <sub>2</sub> S	
	CuJ	2,1752	{ 45,83 „ AgJ 54,17 „ CuJ	
12 Std.	Ag <sub>2</sub> S	1,4487	{ 98,06 Mol-% Cu <sub>2</sub> S 1,94 „ Ag <sub>2</sub> S	
	CuJ	2,2273	{ 98,03 „ AgJ 1,97 „ CuJ	
36 Std.	Ag <sub>2</sub> S	1,4562	{ 98,13 Mol-% Cu <sub>2</sub> S 1,87 „ Ag <sub>2</sub> S	
	CuJ	2,2392	{ 98,11 „ AgJ 1,89 „ CuJ	
90 Std.	Ag <sub>2</sub> S	1,4008	{ 97,88 Mol-% Cu <sub>2</sub> S 2,12 „ Ag <sub>2</sub> S	
	CuJ	2,1537	{ 97,89 „ AgJ 2,11 „ CuJ	

Temp. 200°.

Temp. 210°.

Versuchsdauer	Gewichte vor dem Versuch		Zusammensetzung nach dem Versuch	Versuchsdauer	Gewichte vor dem Versuch		Zusammensetzung nach dem Versuch
1 Std.	Ag <sub>2</sub> S	1,4068	{ 14,89 Mol-% Cu <sub>2</sub> S 85,11 „ Ag <sub>2</sub> S	3 Tage	Ag <sub>2</sub> S	1,6858	{ 6,68 Mol-% Cu <sub>2</sub> S 93,32 „ Ag <sub>2</sub> S
	CuJ	2,1627	{ 14,92 „ AgJ 85,08 „ CuJ		CuCl	1,3494	{ 6,69 „ AgCl 93,31 „ CuCl
12 Std.	Ag <sub>2</sub> S	1,4063	{ 65,06 Mol-% Cu <sub>2</sub> S 34,94 „ Ag <sub>2</sub> S	10 Tage	Ag <sub>2</sub> S	1,6456	{ 13,74 Mol-% Cu <sub>2</sub> S 86,26 „ Ag <sub>2</sub> S
	CuJ	2,1614	{ 64,91 „ AgJ 35,09 „ CuJ		CuCl	1,3896	{ 13,72 „ AgCl 86,28 „ CuCl
120 Std.	Ag <sub>2</sub> S	1,4562	{ 99,19 Mol-% Cu <sub>2</sub> S 0,81 „ Ag <sub>2</sub> S	23 Tage	Ag <sub>2</sub> S	1,7236	{ 32,45 Mol-% Cu <sub>2</sub> S 67,55 „ Ag <sub>2</sub> S
	CuJ	2,2386	{ 99,22 „ AgJ 0,78 „ CuJ		CuCl	1,3896	{ 32,17 „ AgCl 67,83 „ CuCl

Über die Geschwindigkeit, mit der die Gleichgewichte sich einstellen, geben die in Tab. 6, mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{CuJ}$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{CuCl}$  als Ausgangssubstanzen, also bei weitester Entfernung von Anfangs- und Endzustand ausgeführten Versuche Aufschluß. Im ersten Falle haben danach bei  $300^\circ$ , entsprechend der außerordentlich hohen Diffusionsgeschwindigkeit der vier an der Reaktion beteiligten Stoffe (vgl. weiter unten), bei einer Zylinderhöhe von 3 mm schon nach einer Stunde fast die Hälfte der austauschbaren Ionen die Grenze passiert, und schon nach 12 Stunden ist das Gleichgewicht erreicht. Im zweiten Falle dagegen, bei der Reaktion  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{CuCl} \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{S}$ , deren Geschwindigkeit durch die sehr viel geringere Diffusionsgeschwindigkeit der Chloride (s. unten) bedingt ist, stellt sich das Gleichgewicht nur außerordentlich langsam ein.

### Messung der Diffusionsgeschwindigkeiten.

Nachdem durch die vorstehenden Untersuchungen die ausgezeichnete Brauchbarkeit des Wägeverfahrens für die genaue Bestimmung von Diffusionseffekten in festen Salzen erwiesen war, haben wir es auch für die Messung der Diffusionsgeschwindigkeiten nutzbar zu machen versucht. Es wurde dabei so verfahren, daß ein Mischkristallzylinder mit einem Gehalt von etwa 5 Gewichtsprozent des Indikatorsalzes mit drei gleich dimensionierten, mit sorgfältig geschliffenen Endflächen versehenen Zylindern des reinen Salzes in einer kleinen Schraubenpresse fest aneinandergedrückt, das Ganze zur Fernhaltung von Einwirkungen der Luft unter reinem Stickstoff in ein Glasrohr eingeschmolzen und im elektrischen, mit automatischer Temperaturregelung versehenen Ofen rasch auf die Versuchstemperatur erhitzt wurde. Der Ofen war hierbei so vorgewärmt, daß nach spätestens 10 Minuten Temperaturkonstanz erreicht war. Man könnte gegen dieses Verfahren einwenden, daß es keine sichere Gewähr für gute, sich über den ganzen Querschnitt erstreckende Kontakte der verschiedenen Zylinder bietet. Wir mußten in der Tat wiederholt feststellen, daß diese bei spröden Salzen zuweilen zu wünschen übrig ließen. Bei mehr oder weniger plastischen Stoffen, wie es die meisten der von uns untersuchten Salze bei den angewandten Temperaturen sind, lassen sich bei sorgfältigem Arbeiten solche Kontaktfehler jedoch leicht vermeiden oder doch zum mindesten in Grenzen halten, die weit hinter den Vorteilen zurückbleiben, die das Verfahren gegenüber anderen sonst angewandten Versuchsanordnungen gewährt.



Zur Kontrolle der aus den Gewichtsänderungen sich berechnenden Diffusionswerte sind vielfach auch Analysen der einzelnen Zylinder durchgeführt worden. Es ergab sich dabei in den meisten Fällen beste Übereinstimmung beider Wertereihen. Gelegentlich auftretende Differenzen dürften zumeist nicht Mängeln des Wägevorgangs, sondern Analysenfehlern zuzuschreiben sein. Namentlich in Fällen, wo nur sehr kleine Diffusionseffekte auftreten und schon geringe, kaum zu vermeidende Analysenfehler die Genauigkeit der danach berechneten Diffusionskonstanten erheblich beeinträchtigen, scheint uns das Wägevorgang wesentlich größere Sicherheit zu bieten. Freilich gibt es auch Fälle, bei denen die Analyse nicht entbehrt werden kann. Nähere Angaben darüber sind bei den betreffenden Verbindungen angeführt.

Die Berechnung der Diffusionskonstanten erfolgte unter Zugrundelegung der aus den Gewichtsänderungen der einzelnen Zylinder für diese sich ergebenden Konzentrationen mit Hilfe der STEFAN-KAWALKI'schen Tabellen.<sup>1)</sup> Bei der Mittelbildung aus den für die

<sup>1)</sup> STEFAN, Wien. Ber. 79 II (1879), 161; KAWALKI, Wied. Ann. 52 (1894), 166; vgl. auch G. JANDER und H. SCHULZ, Kolloid-Z. 36 (1925), Erg.-Heft, 109. — STEFAN hat seine Tabellen für Argumente  $h/2\sqrt{Dz}$  von 0,10—0,60 berechnet. Bei höheren Argumenten wird die Genauigkeit der Werte geringer; das muß jedoch bei festen Stoffen mit sehr kleiner Diffusionsgeschwindigkeit mit in Kauf genommen werden. Um auch solche Versuche noch auswerten zu können, haben wir die Tabellen bis zu Argumenten  $h/2\sqrt{Dz} = 5$  erweitert. Wir führen diese Erweiterung hier in der KAWALKI'schen Schreibweise an; mit I ist dabei der Zylinder bezeichnet, der ursprünglich die gelöste Substanz enthält.

$h/2\sqrt{Dz}$	IV	III	II	I
0,64	—	76	2127	7798
0,68	—	54	2019	7926
0,72	—	39	1922	8041
0,76	—	27	1828	8144
0,80	—	18	1744	8238
0,84	—	12	1665	8323
0,88	—	9	1593	8399
0,92	—	5	1525	8469
0,96	—	4	1463	8533
1,00	—	3	1406	8593
1,08	—	1	1301	8697
1,16	—	—	1212	8786
1,24	—	—	1132	8868
1,30	—	—	1078	8922
1,38	—	—	1014	8986
1,42	—	—	984	9016
1,50	—	—	937	9063
2,00	—	—	707	9293
3,00	—	—	472	9528
4,00	—	—	356	9644
5,00	—	—	285	9715

verschiedenen Zylinder sich berechnenden  $D$ -Werten ist nach dem Vorgange KAWALKI's (l. c.) jedem derselben verschiedenes Gewicht beigelegt worden. In einzelnen Fällen, wo die zweite Schicht, wie dies häufig geschieht, abnorme Werte liefert oder die Wahl zwischen zwei Werten der Tabellen offen läßt, wurden die beiden ersten Schichten zusammengefaßt und ihr gemeinsamer Wert bei der Mittelbildung verwendet.

In den bei den einzelnen Salzen angeführten Versuchstabellen bedeuten:

- $t$  Versuchstemperatur (konstant innerhalb 2—3°) in °C.
- $h$  Halbe Höhe der Salzzylinder in cm.
- $z$  Versuchsdauer in Tagen.
- $S$  Gesamtmenge der im Mischkristallzylinder (I) anfänglich vorhandenen Indikatorionen in g.
- $p$  Gewicht der einzelnen Salzzylinder vor dem Versuch.
- $p'$  Gewicht der einzelnen Salzzylinder nach dem Versuch.
- $d$  Gewichtsänderung  $p - p'$  infolge der Diffusion.
- $s$  Menge der in den einzelnen Zylindern nach dem Versuch enthaltenen Indikatorionen in g.
- $s'$  Dasselbe ausgedrückt in Teilen von 10000.
- $h/2\sqrt{Dz}$  bzw.  $h^2/\sqrt{Dz}$  aus den STEFAN-KAWALKI'schen Tabellen entnommene Argumentwerte für  $s'$ .
- $D'$  Für die einzelnen Zylinder sich berechnende Diffusionskonstanten in  $\text{cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$ .
- $P$  Das diesen Werten beizulegende Gewicht.
- $D$  Mittelwert der Diffusionskonstanten, berechnet als  $\Sigma PD'/\Sigma P$ .

Wir werden im folgenden zunächst das mit den verschiedenen Salzen von uns erhaltene Beobachtungsmaterial zusammenstellen und es dann im Zusammenhange diskutieren. An die Spitze stellen wir hierbei das System  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , das zur gleichen Zeit, als wir unsere Messungen ausführten, auch schon von H. BRAUNE<sup>1)</sup> untersucht wurde und somit eine willkommene Kontrolle für unsere Arbeitsweise darstellt.

## Experimentelle Ergebnisse.

### 1. System $\text{Ag}_2\text{S}$ — $\text{Cu}_2\text{S}$ .

$\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  sind dimorph; die  $\alpha$ -Modifikationen ( $\text{Ag}_2\text{S}$ : Uwp. 179°;  $\text{Cu}_2\text{S}$ : Uwp. 91°) kristallisieren kubisch, die  $\beta$ -Modifikationen rhombisch. Sie sind im festen Zustande in allen Verhältnissen mischbar<sup>2)</sup>, die Erstarrungskurve weist bei 677° und

<sup>1)</sup> H. BRAUNE, Z. phys. Chem. 110 (1924), 147; H. BRAUNE und O. KAHN, Z. phys. Chem. 112 (1924), 270; H. BRAUNE, Z. Elektrochem. 31 (1925), 576.

<sup>2)</sup> FRIEDRICH, Metallurgie 4 (1907), 758.



40 Molprozent  $\text{Cu}_2\text{S}$  ein Minimum auf. Beide Verbindungen sind in ihren  $\alpha$ -Modifikationen reine Kationenleiter, die  $\beta$ -Modifikationen leiten gemischt.<sup>1)</sup>

Die Reindarstellung der beiden Salze erfolgte in der von uns schon früher beschriebenen Weise. Der zu den Diffusionsversuchen verwendete verdünnte Mischkristall (etwa 5%  $\text{Cu}_2\text{S}$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) wurde teils durch Zusammenschmelzen der beiden reinen Salze, teils (besser! vgl. S. 258) durch Diffusion gewonnen.

#### a) Diffusion in $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Die von uns durchgeführten Messungen erstrecken sich auf das Temperaturgebiet von 420—150° (Schmelzp. des  $\text{Ag}_2\text{S}$  842°), umfassen somit neben der  $\alpha$ -Modifikation auch einen kleinen Bereich des Existenzgebietes des  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Die angeführten  $D$ -Werte sind sämtlich aus den Gewichtsänderungen der einzelnen Zylinder berechnet worden; bei etwa der Hälfte der Versuche durchgeführte Analysen lieferten ausnahmslos Resultate, die die Wägungsergebnisse aufs beste bestätigten.

Tabelle 7.

$p$	$p'$	$d$	$s$	$s'$	$h^2/Dz$	$P$	$D'$	
0,9080	0,9215	+ 0,0135	0,0482	7194	1,0262	143	0,0016	$t = 150^\circ$
0,9726	0,9608	— 0,0118	0,0169	2522	1,0512	70	0,0016	$h = 0,071 \text{ cm}$
0,9974	0,9960	— 0,0013	0,0019	284	0,9307	43	0,0018	$z = 3,00 \text{ Tage}$
0,8778	0,8778	—	—	—	—	—	—	$S = 0,0670 \text{ g Cu}$
								$D_{150}^0 = 0,0016 \text{ cm}^2\text{Tag}^{-1}$
1,0596	1,0670	+ 0,0074	0,0682	8655	4,284	27	0,0016	$t = 150^\circ$
1,0172	1,0100	— 0,0072	0,0103	1307	4,624	25	0,0014	$h = 0,085 \text{ cm}$
1,0600	1,0598	— 0,0002	0,0003	38	2,090	7	0,0032	$z = 1,083 \text{ Tage}$
1,0752	1,0752	—	—	—	—	—	—	$S = 0,0788 \text{ g Cu}$
								$D_{150}^0 = 0,0017 \text{ cm}^2\text{Tag}^{-1}$
0,8373	0,8676	+ 0,0303	0,0189	5497	0,0630	190	0,022	$t = 170^\circ$
0,8480	0,8373	— 0,0107	0,0154					$h = 0,065 \text{ cm}$
0,8918	0,8819	— 0,0099	0,0142					$z = 3,00 \text{ Tage}$
0,8888	0,8791	— 0,0097	0,0139					$S = 0,0624 \text{ g Cu}$
								$D_{170}^0 = 0,022 \text{ cm}^2\text{Tag}^{-1}$
1,8425	1,8956	+ 0,0531	0,0619	4486	0,2027	305	0,047	$t = 170^\circ$
1,9064	1,8766	— 0,0298	0,0428	3101	0,1618	75	0,058	$h = 0,1375 \text{ cm}$
1,8969	1,8786	— 0,0183	0,0263	1906	0,1425	76	0,066	$z = 2,00 \text{ Tage}$
1,8224	1,8174	— 0,0050	0,0070	567	0,2452	151	0,039	$S = 0,1380 \text{ g Cu}$
								$D_{170}^0 = 0,046 \text{ cm}^2\text{Tag}^{-1}$
1,8326	1,8778	+ 0,0452	0,0730	8076	0,2499	—	0,30	$t = 190^\circ$
1,8798	1,8531	— 0,0267	0,0383					$h = 0,137 \text{ cm}$
1,8843	1,8706	— 0,0137	0,0197					$z = 0,25 \text{ Tag}$
1,8868	1,8820	— 0,0048	0,0069					$S = 0,1378 \text{ g Cu}$
								$D_{190}^0 = 0,30 \text{ cm}^2\text{Tag}^{-1}$

<sup>1)</sup> TUBANDT, S. EGGERT und G. SCHIBBE, Z. anorg. u. allg. Chem. **117** (1921), 1; TUBANDT und HERM. REINHOLD, Z. anorg. u. allg. Chem. **160** (1927), 222.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

$p$	$p'$	$d$	$s$	$s'$	$h^2/Dz$	$P$	$D'$	
1,9202	1,9668	+ 0,0466	0,0755	8360	0,2908	260	0,25	$t = 190^\circ$
1,8533	1,8231	- 0,0302	0,0433					$h = 0,136 \text{ cm}$
1,8506	1,8384	- 0,0122	0,0175					$z = 0,25 \text{ Tag}$
1,8651	1,8608	- 0,0043	0,0062					$S = 0,1445 \text{ g Cu}$ $D_{190}^0 = 0,26 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,8700	1,9357	+ 0,0657	0,0424	5624	0,0695	218	0,35	$t = 230^\circ$
1,9111	1,8870	- 0,0241	0,0345					$h = 0,135 \text{ cm}$
1,8959	1,8744	- 0,0215	0,0309					$z = 0,75 \text{ Tag}$
1,9188	1,8987	- 0,0201	0,0289					$S = 0,1367 \text{ g Cu}$ $D_{230}^0 = 0,37 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,8336	1,8905	+ 0,0569	0,0493	3746	0,1291	175	0,29	$t = 230^\circ$
1,8524	1,8267	- 0,0257	0,0369					$h = 0,137 \text{ cm}$
1,8886	1,8703	- 0,0183	0,0263					$z = 0,5 \text{ Tag}$
1,8592	1,8459	- 0,0133	0,0191					$S = 0,1316 \text{ g Cu}$ $D_{230}^0 = 0,33 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,7841	1,8337	+ 0,0496	0,0618	4650	0,2224	305	0,41	$t = 330^\circ$
1,7834	1,7568	- 0,0266	0,0381					$h = 0,131 \text{ cm}$
1,7827	1,7678	- 0,0149	0,0214					$z = 0,19 \text{ Tag}$
1,7816	1,7729	- 0,0081	0,0116					$S = 0,1329 \text{ g Cu}$ $D_{330}^0 = 0,49 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,7989	1,8509	+ 0,0520	0,0591	4420	0,1947	305	0,49	$t = 330^\circ$
1,8335	1,8079	- 0,0262	0,0376					$h = 0,135 \text{ cm}$
1,8345	1,8183	- 0,0162	0,0233					$z = 0,19 \text{ Tag}$
1,8323	1,8227	- 0,0096	0,0137					$S = 0,1337 \text{ g Cu}$ $D_{330}^0 = 0,58 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,7928	1,8582	+ 0,0645	0,0396	2966	0,0712	154	1,34	$t = 420^\circ$
1,8446	1,8201	- 0,0245	0,0352					$h = 0,135 \text{ cm}$
1,8486	1,8266	- 0,0220	0,0316					$z = 0,19 \text{ Tag}$
1,8445	1,8256	- 0,0189	0,0271					$S = 0,1335 \text{ g Cu}$ $D_{420}^0 = 1,40 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,7584	1,8208	+ 0,0624	0,0416	5646	0,0706	218	1,44	$t = 420^\circ$
1,8174	1,7948	- 0,0226	0,0324					$h = 0,130 \text{ cm}$
1,8200	1,7980	- 0,0220	0,0316					$z = 0,166 \text{ Tage}$
1,8236	1,8058	- 0,0178	0,0255					$S = 0,1310 \text{ g Cu}$ $D_{420}^0 = 1,44 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$

Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten stimmen mit den von BRAUNE gefundenen Werten befriedigend überein; der — auffallend kleine — Temperaturkoeffizient hat fast dieselbe Größe. Wie schon die hohe elektrolytische Leitfähigkeit der Verbindung gezeigt hatte, ist die Ionenbeweglichkeit des  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S eine überraschend große; noch bei 180°, also etwa 650° unterhalb des Schmelzpunktes ist sie von ungefähr derselben Größe wie die Ionenbeweglichkeit in wäßrigen Lösungen.

Der Übergang der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Form bei 179° ist ähnlich wie auf der Leitfähigkeitskurve durch einen scharfen Sprung des Diffusionskoeffizienten auf etwa den fünften Teil gekennzeichnet. Mit ihm erfährt auch der Temperaturkoeffizient der Diffusion eine wesentliche



Vergrößerung; bei Temperaturen in der Nähe des Umwandlungspunktes noch immer auffallend hohe Beträge ( $D_{170} = 0,046 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$ ) erreichend, kann schon bei  $100^\circ$  nach 7 Tagen kein wägbarer Diffusionseffekt mehr wahrgenommen werden.

### b) Diffusion in $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des  $\text{Cu}_2\text{S}$  mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  als Indikator brachte insofern eine Überraschung, als das Wägevorgang hier vollständig versagte. Wie die in Tabelle 8 angeführten Versuche erkennen lassen, sind die Gewichtsänderungen, die die einzelnen Zylinder infolge des Diffusionsvorganges erfahren, völlig anormal; am deutlichsten tritt dies an den Zylindern IV hervor, die statt der zu erwartenden Gewichtszunahme stets eine nicht unerhebliche Gewichtsverminderung erleiden. Es ist uns nicht gelungen, den Grund dieses merkwürdigen, sonst bei keinem der von

Tabelle 8.

$p$	$p'$	$d$	$s$	$s'$	$h^2/Dz$	$P$	$D'$	
1,9832	1,9560	- 0,0272	0,0709	8019	0,2417	304	0,163	$t = 230^\circ$
1,9256	1,9568	+ 0,0312	0,0619					$h = 0,1825 \text{ cm}$
1,9316	1,9352	+ 0,0040	0,0232					$z = 0,846 \text{ Tag}$
1,9158	1,9084	- 0,0074	0,0096					$S = 0,1656 \text{ g Ag}$ $D_{230}^0 = 0,163 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,9817	1,9502	- 0,0315	0,0778	8007	0,2401	304	0,158	$t = 230^\circ$
1,9216	1,9494	+ 0,0278	0,0572					$h = 0,1775 \text{ cm}$
1,9231	1,9308	+ 0,0077	0,0262					$z = 0,833 \text{ Tag}$
1,9263	1,9220	- 0,0043	0,0074					$S = 0,1686 \text{ g Ag}$ $D_{230}^0 = 0,158 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,9728	1,9418	- 0,0310	0,0710	7905	0,2274	350	0,382	$t = 330^\circ$
1,9155	1,9428	+ 0,0273	0,0577					$h = 0,1771 \text{ cm}$
1,9159	1,9235	+ 0,0076	0,0260					$z = 0,361 \text{ Tag}$
1,9072	1,9028	- 0,0044	0,0081					$S = 0,1628 \text{ g Ag}$ $D_{330}^0 = 0,386 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,9730	1,9420	- 0,0310	0,0656	7726	0,2086	350	0,416	$t = 330^\circ$
1,9184	1,9458	+ 0,0274	0,0588					$h = 0,177 \text{ cm}$
1,8946	1,9056	+ 0,0110	0,0254					$z = 0,361 \text{ Tag}$
1,9116	1,9038	- 0,0078	0,0112					$S = 0,1610 \text{ g Ag}$ $D_{330}^0 = 0,417 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,9618	1,9290	- 0,0328	0,0683	4017	0,1533	167	0,812	$t = 420^\circ$
1,8978	1,9196	+ 0,0218	0,0527					$h = 0,1764 \text{ cm}$
1,9092	1,9154	+ 0,0062	0,0319					$z = 0,25 \text{ Tag}$
1,9172	1,9170	- 0,0002	0,0171					$S = 0,1700 \text{ g Ag}$ $D_{420}^0 = 0,801 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,9624	1,9302	- 0,0322	0,0652	3971	0,1490	167	0,846	$t = 420^\circ$
1,9105	1,9288	+ 0,0183	0,0503					$h = 0,1775 \text{ cm}$
1,9204	1,9306	+ 0,0104	0,0342					$z = 0,25 \text{ Tag}$
1,9150	1,9141	- 0,0009	0,0145					$S = 0,1642 \text{ g Ag}$ $D_{420}^0 = 0,829 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$

uns untersuchten Systeme beobachteten Versagens mit Sicherheit festzustellen. Weder die Beschaffenheit der angewandten, allen Anforderungen genügenden Präparate, noch das Aussehen der Grenzflächen nach der Diffusion boten irgendwelchen Anlaß zur Beanstandung der Versuche. Es blieb deshalb zur Bestimmung der Diffusionseffekte nichts anderes als die Analyse sämtlicher Zylinder übrig. Diese erfolgte durch Auflösung in Salpetersäure, Abrauchen mit Schwefelsäure und elektrolytische Abscheidung des Silbers aus der schwefelsauren Lösung. Die derart erhaltenen Werte sind in Tabelle 8 unter *s* angeführt. — Die Diffusionskoeffizienten des  $\text{Cu}_2\text{S}$  unterscheiden sich von denen des  $\text{Ag}_2\text{S}$  nur sehr wenig, dasselbe gilt für den Temperaturkoeffizienten. Auch die Übereinstimmung mit den von BRAUNE erhaltenen, durch eine Gleichung  $D = A \cdot e^{-B/T}$  gut darstellbaren Werten kann als befriedigend angesehen werden.

## 2. System AJ-CuJ.

Das Jodsilber ist trimorph; die aus dem Schmelzfluß erstarrende kubische  $\alpha$ -Modifikation verwandelt sich bei  $144,6^\circ$  in die hexagonale (Wurtzitgitter)  $\beta$ -Modifikation; eine dritte, nach TAMMANN bei hohen Drucken mit der  $\beta$ -Form koexistente, im Zinkblendegitter kristallisierende  $\gamma$ -Modifikation kann nach WILSEY<sup>1)</sup> bei Fällungen neben der  $\beta$ -Form oder auch frei von dieser erhalten werden. Das Kupferjodür ist nach QUERCIGH<sup>2)</sup> gleichfalls trimorph; die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Modifikation kristallisieren kubisch, die zwischen  $402$  und  $440^\circ$  stabile Modifikation konnte bisher nur an ihrer Doppelbrechung erkannt werden, während die thermische, dilatometrische und elektrische Untersuchung keinen Anhaltspunkt für ihre Existenz gewähren.

$\alpha$ -CuJ und  $\alpha$ -AgJ sind in allen Verhältnissen mischbar, von  $\beta$ -CuJ existieren nach QUERCIGH, wiederum nur optisch nachweisbar, in einem engen Gebiete auf der CuJ-Seite Mischkristalle mit AgJ, während das im Zinkblendegitter kristallisierende  $\gamma$ -CuJ wieder bis auf eine von 86 bis 100 Molprozent reichende Mischungslücke mit dem durch seine Gegenwart stabilisierten  $\gamma$ -AgJ isomorphe Mischungen zu bilden vermag.

$\alpha$ - (und  $\beta$ -) CuJ ist reiner Kationenleiter.<sup>3)</sup> Das  $\gamma$ -CuJ dagegen gehört der Klasse der gemischten Leiter an: dicht unterhalb des

<sup>1)</sup> WILSEY, Phil. Mag. 42, 262; 46, 478; vgl. auch BARTH und LUNDE, Z. anorg. u. allg. Chem. 122 (1926), 307.

<sup>2)</sup> QUERCIGH, Atti R. Accad. Lincei 23 (1914), 446, 711, 825.

<sup>3)</sup> TUBANDT, E. RINDTORFF und W. JOST, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 195.



Umwandlungspunktes ( $402^{\circ}$ ) noch rein elektrolytisch leitend, verwandelt es sich in dem Temperaturgebiet von etwa  $390-240^{\circ}$  kontinuierlich in einen Elektronenleiter. Zusatz von Jodsilber setzt den Anteil der Elektronenleitung am Gesamtleitvermögen des CuJ erheblich herab, um ihn bei größeren Mengen schließlich ganz zum Verschwinden zu bringen.

Bezüglich der Reindarstellung der beiden Jodide sei auf unsere früheren Veröffentlichungen<sup>1)</sup> verwiesen. Die Herstellung der zu den Diffusionsversuchen benutzten verdünnten Mischkristalle (etwa 5 Gewichtsprozent des Indikatorsalzes enthaltend) erfolgte durchgängig durch vorsichtiges Zusammenschmelzen der reinen Salze im Stickstoffstrom.

#### a) Diffusion in AgJ.

Bei Durchführung der Diffusionsversuche ist darauf Bedacht zu nehmen, daß die Umwandlung der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Form beim Jodsilber mit einer erheblichen Volumenverminderung verbunden ist, die leicht zu einer starken, die Resultate verfälschenden Lockerung der Kontakte führen kann. Da man infolgedessen genötigt ist, die die Zylinder zusammenhaltende Presse mit einer kräftigen Druckfeder auszustatten, läßt sich infolge der Plastizität des  $\alpha$ -Jodsilbers eine merkliche Deformation der einzelnen Zylinder meist nicht vermeiden, wie auch ein häufiges, die Wägung erschwerendes Zerspringen derselben bei der Rückverwandlung in die  $\beta$ -Form mit in Kauf genommen werden muß. Wie die in Tabelle 9 angeführten Versuche zeigen, lassen sich gleichwohl auch in diesem Falle recht gut reproduzierbare Werte für die Diffusionskonstanten erzielen.

Tabelle 9.

$p$	$p'$	$d$	$s$	$s'$	$h/2V\overline{Dz}$	$P$	$D'$	
2,0414	2,0557	+ 0,0143	0,0135	3947	0,192	165	0,99	$t = 178^{\circ}$
2,0149	2,0082	- 0,0067	0,0096	2807	0,151	67	1,60	$h = 0,220 \text{ cm}$
2,0149	2,0099	- 0,0050	0,0072	2105	0,162	73	1,38	$z = 0,333 \text{ Tag}$
1,9811	1,9784	- 0,0027	0,0039	1140	0,190	149	1,01	$D_{178}^{\circ} = 1,15 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,2949	2,5716	+ 0,0057	0,0133	6045	0,151	238	1,19	$t = 184^{\circ}$
1,2710								$h = 0,121 \text{ cm}$
1,2830								$z = 0,135 \text{ Tag}$
1,2714								$D_{184}^{\circ} = 1,20 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$

<sup>1)</sup> TUBANDT und E. LORENZ, Z. phys. Chem. 87 (1914), 520; TUBANDT, E. RINDTORFF und W. JOST, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 199.

Tabelle 9. (Fortsetzung).

$p$	$p'$	$d$	$s$	$s'$	$h/2\sqrt{Dz}$	$P$	$D'$	
2,0773	2,0920	+ 0,0147	0,0135	3890	0,188	170	1,34	$t = 226^0$
2,0742	2,0672	- 0,0070	0,0100	2882	0,162	68	1,80	$h = 0,217 \text{ cm}$
2,0818	2,0771	- 0,0047	0,0067	1931	0,185	76	1,38	$z = 0,25 \text{ Tag}$
2,0841	2,0810	- 0,0031	0,0045	1297	0,179	156	1,47	
$D_{226}^0 = 1,46 \text{ cm}^2 \text{Tag}^{-1}$								
1,9966	2,0091	+ 0,0125	0,0153	4567	0,210	305	1,68	$t = 227^0$
2,0314	2,0237	- 0,0077	0,0110	3284	—	—	—	$h = 0,222 \text{ cm}$
2,0469	4,0511	- 0,0050	0,0072	2149	0,235	348	1,34	$z = 0,166 \text{ Tag}$
2,0092								
$D_{227}^0 = 1,50 \text{ cm}^2 \text{Tag}^{-1}$								
2,0868	4,1517	+ 0,0059	0,0263	7535	0,218	398	1,75	$t = 277^0$
2,0590								$h = 0,235 \text{ cm}$
2,0553	2,0510	- 0,0043	0,0062	1776	0,205	156	1,98	$z = 0,166 \text{ Tag}$
1,9752	1,9735	- 0,0017	0,0024	688	0,227	192	1,61	
$D_{277}^0 = 1,76 \text{ cm}^2 \text{Tag}^{-1}$								
2,0565	2,0700	+ 0,0135	0,0148	4302	0,213	323	1,80	$t = 278^0$
2,0327	2,0251	- 0,0076	0,0109	3169	0,219	75	1,70	$h = 0,233 \text{ cm}$
1,9951	1,9911	- 0,0040	0,0057	1657	0,220	156	1,68	$z = 0,166 \text{ Tag}$
2,0419	2,0398	- 0,0021	0,0030	872	0,210	241	1,86	
$D_{278}^0 = 1,78 \text{ cm}^2 \text{Tag}^{-1}$								
2,0780	4,1162 <sup>1)</sup>	+ 0,0071	0,0244	7052	0,194	215	2,12	$t = 321^0$
2,0311								$h = 0,233 \text{ cm}$
2,0151								$z = 0,166 \text{ Tag}$
2,0374								
$D_{321}^0 = 2,13 \text{ cm}^2 \text{Tag}^{-1}$								
2,0424	2,0564	+ 0,0140	0,0139	4041	0,197	167	2,63	$t = 375^0$
2,0402	2,0327	- 0,0075	0,0108	3140	0,211	38	2,29	$h = 0,226 \text{ cm}$
2,0447	2,0403	- 0,0044	0,0063	1831	0,198	80	2,61	$z = 0,125 \text{ Tag}$
2,0474	2,0450	- 0,0024	0,0034	988	0,201	120	2,53	
$D_{375}^0 = 2,56 \text{ cm}^2 \text{Tag}^{-1}$								
2,0809	4,1250 <sup>1)</sup>	+ 0,0072	0,0244	7031	0,193	215	2,91	$t = 428^0$
2,0369								$h = 0,233 \text{ cm}$
1,9434								$z = 0,125 \text{ Tag}$
1,9369								
$D_{428}^0 = 2,95 \text{ cm}^2 \text{Tag}^{-1}$								
2,0824	2,0976	+ 0,0152	0,0130	3704	0,177	175	3,41	$t = 468^0$
2,0948	2,0873	- 0,0075	0,0108	3077	0,196	48	2,78	$h = 0,231 \text{ cm}$
2,0914	2,0867	- 0,0047	0,0067	1909	0,186	76	3,09	$z = 0,125 \text{ Tag}$
2,1013	2,0981	- 0,0032	0,0046	1311	0,178	156	3,36	
$D_{468}^0 = 3,27 \text{ cm}^2 \text{Tag}^{-1}$								

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Ag-Ionen im  $\alpha$ -AgJ ist von ähnlicher Größe wie im  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S, der Temperaturkoeffizient noch etwas kleiner. Die gefundenen Diffusionswerte lassen sich, wie die Zusammenstellung in Tabelle 10 zeigt — die mit  $D_{\text{gef.}}$  bezeichneten

<sup>1)</sup> Bei diesen Versuchen ergaben sich kleine Gewichtsabnahmen des Gesamtsystems; der Fehler wurde im Verhältnis der Cu-Gehalte auf die einzelnen Zylinder verteilt.



Werte sind Mittelwerte aus je zwei bis vier Einzelversuchen — recht gut durch die Gleichung

$$D = 14,07 \cdot e^{-\frac{1128}{T}}$$

wiedergeben.

Tabelle 10.

<i>T</i>	454°	500°	551°	594°	651°	701°	744°
<i>D</i> <sub>gefunden</sub>	1,13	1,48	1,84	2,13	2,56	2,95	3,10
<i>D</i> <sub>berechnet</sub>	1,17	1,47	1,82	2,11	2,49	2,81	3,09

### b) Diffusion in CuJ.

Die Durchführung dieser Versuche gestaltete sich dadurch etwas schwieriger, daß infolge der Härte und Sprödigkeit des CuJ bei niedrigeren Temperaturen gute Kontakte der Zylinder untereinander nur schwer zu erreichen sind. Da infolgedessen die Zylinder sehr fest aneinandergedrückt werden müssen, stellen sich leicht Längsrisse oder auch Absplitterungen ein. Wir sahen uns dadurch veranlaßt, in diesem Falle auf die Bestimmung der Diffusionseffekte durch Wägung zu verzichten und diese durch Analyse der einzelnen Zylinder (Elektrolyse in cyankalischer Lösung) zu bewirken. Für das  $\alpha$ - (und  $\beta$ -) CuJ ließen sich ohne Schwierigkeit gut reproduzierbare Diffusionskoeffizienten erhalten (Tabelle 11a), wohingegen die für das gemischt leitende  $\gamma$ -CuJ gefundenen Werte erhebliche Schwankungen aufwiesen. Die dafür in Tabelle 11b angeführten Zahlen können deshalb keinen großen Anspruch auf Genauigkeit erheben und werden hier nur zur ungefähren Kennzeichnung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit, in der zugleich ja auch der in diesem Temperaturgebiet sich vollziehende Übergang von reiner Kationen- zu reiner Elektronenleitung zum Ausdruck kommen muß, wiedergegeben.

Die Kationenbeweglichkeit im  $\alpha$ -CuJ ist etwas kleiner, ihr Temperaturkoeffizient etwas größer als die entsprechenden Werte im  $\alpha$ -AgJ, so wie das auch bei den beiden Sulfiden der Fall war; eine Formel  $D = A \cdot e^{-B/T}$  erscheint in diesem Falle auf die gefundenen Werte nicht anwendbar (vgl. weiter unten, S. 282).

Von der nach QUERCIGH bei 440° erfolgenden Umwandlung des  $\alpha$ -CuJ in die  $\beta$ -Form wird in den Werten der Diffusionskonstanten ebensowenig wie auf der Temperatur-Leitfähigkeitskurve etwas bemerkbar; der Übergang in die  $\gamma$ -Modifikation dagegen ist von einem scharfen Sprung der Diffusionswerte und einer starken Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten begleitet.

Tabelle 11a.

$s$	$s'$	$h/2\sqrt{Dz}$	$P$	$D'$	
0,0147	3741	0,179	175	1,12	$t = 412^0$
104	2646	0,125	54	2,28	$h = 0,169 \text{ cm}$
81	2061	0,168	73	1,26	$z = 0,200 \text{ Tag}$
61	1552	0,163	167	1,34	$D_{412}^0 = 1,35 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
0,0119	3067	0,140	154	1,54	$t = 414^0$
115	2964	0,175	60	0,99	$h = 0,159 \text{ cm}$
87	2242	0,143	71	1,48	$z = 0,208 \text{ Tag}$
67	1727	0,153	165	1,30	$D_{414}^0 = 1,36 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
0,0132	3142	0,144	165	2,11	$t = 443^0$
124	2952	1,173	60	1,46	$h = 0,171 \text{ cm}$
89	2119	0,160	73	1,71	$z = 0,166 \text{ Tag}$
75	1786	0,149	163	1,98	$D_{443}^0 = 1,91 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
0,0127	3387	0,159	171	1,67	$t = 449^0$
98	2613	0,119	49	3,00	$h = 0,168 \text{ cm}$
82	2187	0,151	73	1,85	$z = 0,166 \text{ Tag}$
68	1813	0,147	163	1,94	$D_{449}^0 = 1,94 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
0,0133	3284	0,153	171	2,58	$t = 473^0$
112	2765	0,145	64	2,87	$h = 0,174 \text{ cm}$
92	2272	0,139	64	3,13	$z = 0,125 \text{ Tag}$
68	1679	0,156	165	2,48	$D_{473}^0 = 2,66 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
0,0132	3112	0,143	165	2,15	$t = 480^0$
111	2618	0,126	54	3,05	$h = 0,171 \text{ cm}$
181 <sup>1)</sup>	4269	0,137	214	2,34	$z = 0,166 \text{ Tag}$
					$D_{480}^0 = 2,36 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
0,0206	3872	0,187	170	2,67	$t = 508^0$
162	3045	0,189	55	2,61	$h = 0,216 \text{ cm}$
101	1898	0,190	76	2,59	$z = 0,125 \text{ Tag}$
63	1184	0,187	149	2,67	$D_{508}^0 = 2,65 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
0,0130	3283	0,153	171	2,86	$t = 510^0$
113	2854	0,158	67	2,68	$h = 0,183 \text{ cm}$
89	2247	0,143	71	3,28	$z = 0,125 \text{ Tag}$
64	1616	0,159	165	2,65	$D_{510}^0 = 2,82 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$

Tabelle 11b.

$t^0 \text{ C}$	372 <sup>0</sup>	365 <sup>0</sup>	363 <sup>0</sup>	348 <sup>0</sup>	297 <sup>0</sup>	254 <sup>0</sup>
$D'$	0,47	0,29	0,18	0,1	0,01	0,0006

## 3. Diffusion in AgJ mit LiJ als Indikator.

Da man bei allen mit Hilfe der Indikatormethode durchgeführten Diffusionsmessungen zunächst nichts anderes mißt als die Diffusions-

<sup>1)</sup> Schicht 3 und 4 zusammengenommen.



Tabelle 12.

	$p'$	$d$	$s$	$s'$	$h^2/Dz$	$P$	$D'$	
567 } 554 } 515 } 536 }	3,7618 1,8902 1,8552	+ 0,0197 - 0,0113 - 0,0084	0,00197 0,00078 0,00059	5899 2335 1766	0,0832 0,0665 0,0904	229 55 165	0,55 0,69 0,51	$t = 200^0$ $h = 0,175 \text{ cm}$ $z = 0,666 \text{ Tag}$ $S = 0,00334 \text{ g Li}$ $D_{200}^0 = 0,55 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
464 } 445 } 452 } 468 }	3,3479 1,6708 1,6742	+ 0,0070 - 0,0044 - 0,0026	0,00222 0,00030 0,00020	8162 1103 735	0,2605 0,3467 0,1974	304 140 192	0,41 0,31 0,54	$t = 200^0$ $h = 0,151 \text{ cm}$ $z = 0,215 \text{ Tag}$ $S = 0,00272 \text{ g Li}$ $D_{200}^0 = 0,41 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
762 } 808 } 829 } 772 }	5,8968 2,8764 2,8635	+ 0,0298 - 0,0165 - 0,0137	0,00348 0,00113 0,00094	6265 2041 1693	0,1021 0,1173 0,0959	238 76 165	0,96 0,84 1,02	$t = 250^0$ $h = 0,271 \text{ cm}$ $z = 0,75 \text{ Tag}$ $S = 0,00555 \text{ g Li}$ $D_{250}^0 = 0,96 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
8026 } 9160 } 8916 } 8876 }	5,7450 2,8774 2,8745	+ 0,0264 - 0,0142 - 0,0122	0,00323 0,00098 0,00084	6401 1935 1664	0,1096 0,1362 0,0981	240 76 165	1,00 0,79 1,09	$t = 250^0$ $h = 0,2675 \text{ cm}$ $z = 0,666 \text{ Tag}$ $S = 0,00504 \text{ g Li}$ $D_{250}^0 = 1,00 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
7773 } 8322 } 8674 } 8280 }	3,6216 1,8605 1,8226	+ 0,0121 - 0,0069 - 0,0054	0,00209 0,00047 0,00037	7133 1604 1263	0,1562 0,2068 0,1317	215 156 149	1,16 0,87 1,37	$t = 300^0$ $h = 0,1735 \text{ cm}$ $z = 0,1666 \text{ Tag}$ $S = 0,00293 \text{ g Li}$ $D_{300}^0 = 1,13 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
8290 } 8436 } 8418 } 8191 }	3,6870 1,8342 1,8123	+ 0,0144 - 0,0076 - 0,0068	0,00203 0,00052 0,00047	6722 1722 1556	0,1282 0,1802 0,1064	235 156 167	1,40 1,00 1,69	$t = 300^0$ $h = 0,1731 \text{ cm}$ $z = 0,1666 \text{ Tag}$ $S = 0,00302 \text{ g Li}$ $D_{300}^0 = 1,38 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
8378 } 8744 } 8325 } 8663 }	3,7271 1,8246 1,8593	+ 0,0149 - 0,0079 - 0,0070	0,00201 0,00054 0,00048	6634 1782 1584	0,1230 0,1673 0,1842	235 156 167	1,96 1,44 2,32	$t = 380^0$ $h = 0,1737 \text{ cm}$ $z = 0,125 \text{ Tag}$ $S = 0,00303 \text{ g Li}$ $D_{380}^0 = 1,92 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
17500 } 18008 } 18548 } 18567 }	3,5645 1,8476 1,8502	+ 0,0137 - 0,0072 - 0,0065	0,00193 0,00050 0,00045	6678 1765 1557	0,1256 0,1710 0,1064	235 156 167	1,90 1,39 2,23	$t = 380^0$ $h = 0,1723 \text{ cm}$ $z = 0,125 \text{ Tag}$ $S = 0,00289 \text{ g Li}$ $D_{380}^0 = 1,87 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$

geschwindigkeit der Ionen des Indikatorsalzes im Hauptsalz bzw. verdünnten Mischkristall, so können diese Messungen, so lange man nicht zugleich auch anzugeben vermag, wie weit die Ionenbeweglichkeit des reinen Salzes durch den Zusatz beeinflusst wird, über die Größe der Selbstdiffusion nichts Bestimmtes aussagen. Eine erste Orientierung über diese wichtige Frage wird möglich, wenn man an derselben Substanz Messungen mit verschiedenen Indikatoren

ausführt. Wir haben dementsprechend die für das Jodsilber mit CuJ als Indikator erhaltenen Werte in der Weise geprüft, daß wir in einer zweiten Versuchsreihe das mit  $\alpha$ -AgJ in allen Verhältnissen mischbare LiJ als Indikator verwandten. Man hat in diesen Versuchen zugleich ein Beispiel, bei dem die Verhältnisse für die Anwendung des Wägeverfahrens so günstig als nur möglich liegen: da die durch die Diffusion verursachten Gewichtsänderungen der Zylinder infolge des großen Unterschieds der Atomgewichte von Silber und Lithium fast 15mal so groß sind als die Gewichtsmenge der tatsächlich in das AgJ diffundierten Li-Ionen, so ist es möglich, auch sehr geringfügige Diffusionseffekte noch mit größter, analytisch nicht erreichbarer Genauigkeit zu messen.

Wie die in Tabelle 12 angeführten Messungen zeigen, erhält man mit LiJ als Indikator für die Diffusionskonstante zwar nicht genau dieselben, aber doch nur wenig kleinere Werte als mit CuJ, so daß man mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen darf, daß sie dem Werte des Selbstdiffusionskoeffizienten des reinen  $\alpha$ -AgJ zum mindesten ziemlich nahekommen.<sup>1)</sup>

Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur wird (Tab. 13) durch die Beziehung

$$D = 50,45 \cdot e^{-\frac{2285}{T}}$$

ziemlich gut wiedergegeben.

Tabelle 13.

<i>T</i>	473°	523°	573°	653°
<i>D</i> <sub>gefunden</sub>	0,55	0,94	1,25	1,90
<i>D</i> <sub>berechnet</sub>	0,56	0,86	1,22	1,93

#### 4. Diffusion in AgCl.

Für die Messungen in Silberchlorid kommen als Indikatorsalze in erster Linie CuCl und NaCl in Betracht; der Anwendung von LiCl steht leider seine starke Hygroskopizität im Wege, die sich auch im stark verdünnten Mischkristall noch sehr störend bemerkbar macht.

AgCl und NaCl sind im festen Zustande unbeschränkt mischbar (niedrigster Schmelzpunkt der des AgCl, 455°). AgCl ist bis in die Nähe des Schmelzpunktes ein reiner Kationenleiter, dasselbe gilt

<sup>1)</sup> Über die wahre Größe der Selbstdiffusion vgl. S. 279 ff.



für NaCl, jedoch nur für Temperaturen bis etwa 500°, bei höherer Temperatur wird, mit dieser ziemlich rasch zunehmend, auch das Anion beweglich (bei 580°, der höchsten von uns bisher untersuchten Temperatur, erreicht die Überföhrungszahl des Cl'-Ions bereits den Wert 0,08).

AgCl und CuCl sind nur beschränkt mischbar, die Löslichkeit des CuCl in AgCl ist mit 12 Molprozent jedoch mehr als ausreichend, um seine Verwendung als Indikator zu ermöglichen. CuCl ist in reinem Zustande bei Temperaturen unter 260°, der höchsten für die Diffusionsversuche in Frage kommenden Temperatur, ein gemischter Leiter, im AgCl-reichen Mischkristall dagegen leitet es bei allen Temperaturen rein kationtisch.

Die Reindarstellung des AgCl bereitet bei Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln keine Schwierigkeit. Den in der Literatur sich findenden Angaben über die Reindarstellung des CuCl möchten wir hier nur hinzufügen, daß ein wirklich reines Produkt nur durch Sublimation im Hochvakuum, die sich rasch und ohne Schwierigkeit bei etwa 440—450° bewerkstelligen läßt, erhalten werden kann. Die so gereinigte Substanz stellt, auch nach mehrmaligem Umschmelzen, eine vollkommen farblose, auch in dicken Schichten wasserklar durchsichtige Masse dar, die sich auch bei längerem Liegen an der Luft nicht merklich verfärbt.

Da die Diffusion in AgCl ziemlich langsam verläuft, haben wir unsere Untersuchungen auf nur eine Temperatur (238° bei Verwendung von CuCl, 300° bei NaCl) beschränkt. Die aus den Gewichtsänderungen der verschiedenen Zylinder sich ergebenden Diffusionseffekte wurden durchgehend durch Analyse der einzelnen Zylinder kontrolliert. Diese wurde so durchgeführt, daß die Versuchszylinder einzeln im Wasserstoffstrom vollständig zu Metall reduziert, und die beiden Metalle nach dem Lösen in Salpetersäure und der Überföhrung in Sulfat nacheinander elektrolytisch aus der schwefelsauren Lösung abgeschieden wurden. Die Ermittlung der diffundierten Na-Ionenmenge erfolgte durch Differenzbestimmung aus den elektrolytisch bestimmten Silberwerten. Die Übereinstimmung der auf beiden Wegen gefundenen Substanzmengen war bei den Versuchen mit CuCl ausgezeichnet, bei den Versuchen mit NaCl war sie weniger gut, in Anbetracht der geringen Menge diffundierter Substanz, um die es sich dabei handelte, aber als befriedigend anzusehen. In den Tabellen 14a und 14b sind nur die Wägungsergebnisse, die wir für die genaueren halten, angeführt.

Tabelle 14a.  
Diffusion in AgCl mit CuCl als Indikator.

$p$	$p'$	$d$	$s$	$s'$	$h/2\sqrt{Dz}$	$P$	$D'$	$t = 238^\circ$
1,4725	1,4892 <sup>1)</sup>	+ 0,0167	0,0233	4925	0,255	285	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$h = 0,168 \text{ cm}$
1,4911	1,4809	- 0,0103	0,0148	3129	0,209	75	2,85	$z = 5,66 \text{ Tage}$
1,4887	1,4837	- 0,0050	0,0072	1522	0,239	156	2,20	$S = 0,0473 \text{ g}$
1,4838	1,4824	- 0,0014	0,0020	423	0,259	151	1,86	$D_{238}^0 = 2,07 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,4693	1,4877 <sup>1)</sup>	+ 0,0184	0,0207	4404	0,220	323	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$h = 0,167 \text{ cm}$
1,4942	1,4816	- 0,0106	0,0152	3234	0,258	19	1,45	$z = 7,188 \text{ Tage}$
1,4841	1,4787	- 0,0054	0,0077	1638	0,223	156	1,95	$S = 0,0470 \text{ g}$
1,4596	1,4572	- 0,0024	0,0034	723	0,223	192	1,95	$D_{238}^0 = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,4802	1,4969 <sup>1)</sup>	+ 0,0165	0,0361	7584	0,220	350	$2,07 \cdot 10^{-2}$	$h = 0,168 \text{ cm}$
1,4825	1,4740	- 0,0085						$z = 7,042 \text{ Tage}$
1,4906	1,4848	- 0,0058		1744	0,209	156	2,29	$S = 0,0476 \text{ g}$
1,4869	1,4847	- 0,0022		672	0,229	192	1,90	$D_{238}^0 = 2,07 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$

Tabelle 14b.  
Diffusion in AgCl mit NaCl als Indikator.

$p$	$p'$	$d$	$s$	$s'$	$h/2\sqrt{Dz}$	$D'$	$t = 300^\circ$
1,3703	1,3738	+ 0,0035	0,02605	9648	4	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$h = 0,165 \text{ cm}$
1,4748	1,4711	- 0,0037	0,00095	352			$z = 26,42 \text{ Tage}$
1,4664	2,9045	+ 0,0002					$S = 0,0270 \text{ g}$
1,4379							$D_{300}^0 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,3859	1,3895	+ 0,0036	0,026225	9642	4	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$h = 0,183 \text{ cm}$
1,4926	1,4890	- 0,0036	0,000975	358			$z = 26,42 \text{ Tage}$
							$S = 0,0272 \text{ g}$
							$D_{300}^0 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,3629	1,3667	+ 0,0038	0,02577	9616	3,8	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$h = 0,167 \text{ cm}$
1,4900	1,4862	- 0,0038	0,00103	384			$z = 26,42 \text{ Tage}$
							$S = 0,0268 \text{ g}$
							$D_{300}^0 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$

Im Gegensatz zum  $\alpha$ -AgJ, bei dem CuJ und LiJ als Indikatoren fast denselben Diffusionskoeffizienten liefern, erhält man für das AgCl mit CuCl und NaCl ganz verschiedene  $D$ -Werte. Rechnet man den mit NaCl als Indikator bei  $300^\circ$  gefundenen Wert  $D_{300} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$  auf  $238^\circ$  um<sup>2)</sup>, so erhält man  $D_{238}^0 \sim 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$ .

<sup>1)</sup> An den Mischkristallzylindern ist für geringe Substanzverluste eine entsprechende Korrektur angebracht.

<sup>2)</sup> Eine direkte Messung dieses Wertes ist bei der Kleinheit der Diffusionsgeschwindigkeit kaum mehr durchführbar. Die Berechnung erfolgte, indem Leitfähigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit einander proportional gesetzt wurden, mit Hilfe des von TUBANDT und E. ABRAMOWITSCH bestimmten Verhältnisses der Leitfähigkeiten bei den entsprechenden Temperaturen.



gegenüber  $D_{238} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$  bei Verwendung von CuCl als Indikator, zwei Werte also, die um vier Größenordnungen voneinander verschieden sind. Konnte man geneigt sein, die nahe Übereinstimmung der  $D$ -Werte, die sich für das Jodsilber bei Verwendung zweier verschiedener Indikatoren ergaben, als Ausdruck dafür zu betrachten, daß man mit diesen Werten zugleich die Selbstdiffusion, mindestens annähernd, gefunden hat, so zeigen die Messungen am Chlorsilber, daß dies für dieses bestimmt nicht der Fall ist, daß die mit Hilfe der Indikatormethode ermittelten Diffusionskoeffizienten vielmehr um Größenordnungen von der Selbstdiffusion verschieden sein können, über deren Größe allein zunächst also nichts Sicheres auszusagen vermögen. Bezüglich der wahren Größe der Selbstdiffusion vgl. S. 279 ff.

### 5. Diffusion in AgBr.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie bei Chlorsilber werden beim Bromsilber angetroffen. Als Indikatoren benutzten wir hierbei NaBr und LiBr, die beide mit AgBr in allen Verhältnissen mischbar sind. Die Bestimmung der diffundierten Substanz erfolgte durch Elektroanalyse (Ag-Bestimmung in cyankalischer Lösung).

Die mit den beiden Indikatorsalzen gemessenen Diffusionsgeschwindigkeiten —  $D_{300}^0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$  (mit NaBr) und  $D_{300}^0 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$  (mit LiBr) — weichen auch in diesem Falle ziemlich erheblich voneinander ab, so daß auch hier ein unmittelbarer Schluß auf die Größe der Selbstdiffusion nicht statthaft erscheint.

Tabelle 15a.

Diffusion in AgBr mit NaBr als Indikator.

$p$	$s$	$s'$	$h/2\sqrt{Dz}$	$D'$	$t = 300^0$
1,4592 1,5349 1,5141 1,4960	0,01354   0,00237	8511   1489	0,94	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$h = 0,146 \text{ cm}$ $z = 26,42 \text{ Tage}$ $S = 0,01591 \text{ g}$ $D_{300}^0 = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,4528 1,5167	0,01364 0,00192	8767 1233	1,14	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$h = 0,152 \text{ cm}$ $z = 26,42 \text{ Tage}$ $S = 0,01556 \text{ g}$ $D_{300}^0 = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$
1,4744 1,5247	0,01420 0,00145	9074 926	1,52	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$h = 0,149 \text{ cm}$ $z = 13,5 \text{ Tage}$ $S = 0,01565 \text{ g}$ $D_{300}^0 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$

Tabelle 15b.  
Diffusion in AgBr mit LiBr als Indikator.

$p$	$s$	$s'$	$h^2/Dz$	$P$	$D'$	$t = 300^\circ$
1,2696	0,00530	7321	0,1715	398	$6,48 \cdot 10^{-3}$	$h = 0,100 \text{ cm}$
1,2294						$z = 9,00 \text{ Tage}$
1,2154	0,00122	1685	0,1882	156	5,91	$S = 0,00724 \text{ g}$
1,2186	0,00072	994	0,1603	241	6,93	$D_{300}^\circ = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$

#### 6. Diffusion in CuBr.<sup>1)</sup>

Das zu den Diffusionsversuchen benutzte CuBr war durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt, ohne die ebenso wie bei CuCl ein reines Produkt nicht zu erhalten ist. Die sublimierte Substanz ist weiß mit einem leichten Stich ins Gelbliche; durch starken Druck in Pastillenform gepreßt, ist sie, ebenso wie die aus der Schmelze erstarrte Masse, vollkommen klar durchsichtig und hell citronengelb. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie gegen Luft so gut wie unempfindlich, selbst in Berührung mit Wasser tritt erst nach mehreren Tagen ganz allmählich grünliche Verfärbung ein.

CuBr ist nicht, wie man bisher annahm<sup>2)</sup>, dimorph, sondern trimorph. Die Umwandlungspunkte liegen bei 391 und 470°, der Schmelzpunkt bei 488°. Über die Struktur der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation ist Näheres noch nicht zu sagen, die aus der Schmelze entstehenden Kristalle sind nach MÖNKEMEYER doppelbrechend, die  $\gamma$ -Modifikation kristallisiert im Zinkblendegitter.

$\alpha$ - und  $\beta$ -CuBr leiten rein kationisch, die  $\alpha$ -Modifikation ähnlich, wie wir es seinerzeit beim  $\alpha$ -AgJ fanden, erheblich besser als die Schmelze (in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes wurde gefunden für die Schmelze  $\kappa = 2,50$ , für das feste Salz  $\kappa = 3,52 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Im  $\gamma$ -CuBr vollzieht sich analog wie beim  $\gamma$ -CuJ mit sinkender Temperatur zwischen 350—300° C ein kontinuierlicher Übergang von rein elektrolytischer zu rein metallischer Leitung.

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten erfolgte unter Verwendung von AgBr als Indikator, von dessen Mischungsverhältnissen mit CuBr schon oben (S. 256) die Rede war. Die Diffusionseffekte wurden aus den Gewichtsänderungen der einzelnen Zylinder ermittelt. Die Versuchstemperatur betrug 245°; bei dieser Temperatur leitet

<sup>1)</sup> Die diese Verbindung betreffenden Angaben sind sämtlich Untersuchungen entnommen, die gemeinsam mit JOH. GEILER ausgeführt wurden. T.

<sup>2)</sup> MÖNKEMEYER, Neues Jahrb. f. Min., Beil. 22 (1906), 1.



die Verbindung gemischt: von der Gesamtleitung entfallen nur noch etwa 25% auf Ionenleitung. Für die Diffusionskonstante ergab sich hierbei der Wert

$$D_{245}^0 = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}.$$

Tabelle 16.

$P$	$p'$	$d$	$s$	$s'$	$h^2/Dz$	$P$	$D'$	$t = 245^\circ$
003	1,1914	-0,0089	0,0397	6473	0,6263	169	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$h = 0,30 \text{ cm}$
276	1,1352	+0,0076	0,0185	3012	0,5573	64	9,0	$z = 4,5 \text{ Tage}$
276	1,2289	+0,0013	0,0032	515	0,6560	74	7,6	$S = 0,0614 \text{ g}$
276	1,1276	—	—	—	—	—	—	$D_{245}^0 = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$

### Besprechung der Messungsergebnisse.

Wie die vorstehenden Messungen auf das deutlichste erkennen lassen, können die mit Hilfe der Indikatormethode erhaltenen Diffusionskoeffizienten nicht ohne weiteres als Maß für die Selbstdiffusion fester Salze angesehen werden; je nach der Natur des angewandten Indikatorsalzes kann man für dasselbe Salz Werte erhalten, die um mehrere Größenordnungen unterschieden sind. Um daraus den wahren Wert der Selbstdiffusion zu ermitteln, ist es erforderlich, die Änderungen zu kennen, die die Ionenbeweglichkeiten im Mischkristall mit dem Indikatorsalz gegenüber denen in den reinen Salzen aufweisen. Diese Änderungen lassen sich durch Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen an den betreffenden Mischkristallsystemen genauestens bestimmen, und man erhält, wie wir vor einiger Zeit an zwei Beispielen, AgCl und AgJ, bereits zeigen konnten<sup>1)</sup>, bei ihrer Berücksichtigung dann in der Tat für die Selbstdiffusion Werte, die, gleichviel welcher Indikator benutzt wurde, bestens übereinstimmen.

Für die Mehrzahl der von uns untersuchten Salze stehen nun freilich zurzeit Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen noch nicht in gleicher Ausführlichkeit und Genauigkeit wie bei den beiden genannten Beispielen zur Verfügung, so daß bei der Berechnung des Selbstdiffusionskoeffizienten einige Extrapolationen noch mit in Kauf genommen werden müssen. Da weiter bei jeder Fremddiffusion die Zusammensetzung des Mischkristalls im Laufe des Diffusionsvorganges sich fortwährend ändert, bleibt auch bei der Wahl der Bezugskonzentration eine gewisse Willkür bestehen. Der dadurch möglicherweise bedingte Fehler kann jedoch infolge der nach Ausweis

<sup>1)</sup> TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. phys. Chem. 129 (1927), 69.

der Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen stattfindenden, ziemlich weitgehenden Angleichung der Ionenbeweglichkeiten in stark verdünnten Mischkristallen in jedem Falle nur gering sein.

Unter Einführung des Begriffs<sup>1)</sup> der „spezifischen Ionenbeweglichkeit“  $\kappa'$ , unter der wir bei festen (einseitig elektrolytisch leitenden) Salzen verstehen die spez. Leitfähigkeit, die die betreffenden Salze im reinen Zustande haben würden, wenn ihre Ionen die gleiche Beweglichkeit besäßen, die sie im Mischkristall gegebener Konzentration aufweisen, also

$$\kappa_1' = \frac{n \kappa}{m} \quad \text{und} \quad \kappa_2' = \frac{(1-n) \kappa}{1-m}$$

( $\kappa$  die spez. Leitfähigkeit des Mischkristalls,  $n$  und  $1-n$  die Überführungszahlen der beweglichen Ionen des Mischkristalls,  $m$  und  $1-m$  deren Konzentration in Molenbrüchen), ergibt sich, wenn  $\kappa_0$  die spez. Leitfähigkeit des reinen Hauptsalzes,  $\kappa' = \frac{(1-n) \kappa}{1-m}$  die spez. Ionenbeweglichkeit des Indikatorsalzes und  $D_e$  den experimentell gefundenen Diffusionskoeffizienten bedeuten, die Konstante der Selbstdiffusion  $D_0$  zu

$$D_0 = D_e \frac{\kappa_0}{\kappa'} = D_e \frac{1-m}{1-n} \cdot \frac{\kappa_0}{\kappa}. \quad (1)$$

Eine genaue experimentelle Prüfung der Gleichung ist zurzeit nur beim Chlorsilber möglich, da nur für dieses alle hierzu erforderlichen Daten bei Anwendung verschiedener Indikatoren hinreichend sicher bekannt sind. Die Messung hat für dieses die beiden sehr verschiedenen Werte

$$D_{238}^0 = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1} \text{ (mit NaCl als Indikator) und}$$

$$D_{238}^0 = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1} \text{ (mit CuCl als Indikator)}$$

ergeben. Rechnen wir dagegen nach Gleichung (1) unter Einführung der von uns (z. T. unter Mitwirkung von J. FRERS und E. ABRAMOWITSCH) ermittelten Leitfähigkeiten und Überführungszahlen, so ergeben sich aus beiden Meßreihen zwei nahe übereinstimmende Werte:

$$D_{238}^0 = 3,5 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0,05}{0,005} \cdot \frac{2,2 \cdot 10^{-4}}{0,88 \cdot 10^{-4}} = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$$

und

$$D_{238}^0 = 2,1 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{0,05}{0,20} \cdot \frac{2,2 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$$

<sup>1)</sup> TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. phys. Chem. 129 (1927), 70.



in deren Mittel  $D_{238}^0 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$  wir also die wahre Selbstdiffusionskonstante des Chlorsilbers vor uns hätten. Sie steht, wie weiter unten gezeigt wird, in bester Übereinstimmung mit dem sich unmittelbar aus der Leitfähigkeit des Chlorsilbers berechnenden Werte.

Bei Bromsilber, bei dem die Diffusionsmessungen mit zwei verschiedenen Indikatoren (NaBr und LiBr) zwei einander wesentlich näher liegende Werte:

$$D_{300}^0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1} \text{ (mit NaBr) und}$$

$$D_{300}^0 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1} \text{ (mit LiBr)}$$

lieferten, läßt sich die Selbstdiffusion, da Überführungsmessungen an den beiden Mischkristallsystemen noch nicht vorliegen, nicht mit Sicherheit angeben. Wie jedoch aus den Leitfähigkeitsmessungen geschlossen werden kann, dürfte der mit LiBr als Indikator gefundene Wert der Selbstdiffusion ziemlich nahe kommen.

Im  $\alpha$ -AgJ ist ein Fall gegeben, in dem die beiden angewandten Indikatoren (CuJ und LiJ) einander sehr nahe liegende Diffusionskoeffizienten liefern. Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen im System AgJ-CuJ lassen dies weiter erkennen, daß die Beweglichkeiten des Indikatorions ( $\text{Cu}'$ ) im verdünnten Mischkristall und des Ag-Ions im reinen AgJ sich nur wenig voneinander unterscheiden, so daß man für den Selbstdiffusionskoeffizienten mit allen Korrekturen einen Wert erhält, der nur etwa 1,35mal größer ist als die direkt gemessenen Werte.<sup>1)</sup> Da für Mischkristalle AgJ-LiJ Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen noch ausstehen, ist eine Kontrolle von dieser Seite her noch nicht möglich.

Ganz ähnlich wie beim  $\alpha$ -AgJ liegen die Verhältnisse beim  $\alpha$ - (und  $\beta$ -) CuJ; der aus Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen sich ergebende Korrektionsfaktor beträgt 0,51<sup>1)</sup>, die Selbstdiffusion ist hier also ungefähr gleich der Hälfte der experimentell gefundenen Werte zu setzen.

Für die Selbstdiffusion in  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  haben wir noch zu keinem völlig gesicherten Werte gelangen können; die vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen sind noch zu unsicher, um sich rechnerisch auswerten zu lassen. Es darf nach dem ganzen Verhalten der beiden Verbindungen jedoch für so gut als sicher gelten, daß die Selbstdiffusionsgeschwindigkeiten beider Salze wie bei AgJ und CuJ sich von den direkt gemessenen Geschwindigkeiten nicht wesentlich unterscheiden.

<sup>1)</sup> TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. phys. Chem. 129 (1927), 73.

Wie zuerst von BRAUNE am  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  gefunden wurde und wir dann oben besonders auch für das  $\alpha\text{-AgJ}$  und  $\alpha,\beta\text{-CuJ}$  zeigten, läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in gleicher Weise wie die Leitfähigkeit zahlreicher fester Salze innerhalb eines weiten Temperaturbereichs durch die Formel

$$D \text{ (bzw. } \kappa) = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

darstellen. Ein Vergleich der Diffusions- und Leitfähigkeitswerte der letzten beiden Salze läßt des weiteren erkennen, daß die Temperaturabhängigkeit von  $D/T$  und  $\kappa$  die gleiche ist,  $D$  sich also aus der Leitfähigkeit nach

$$D = C \cdot T \cdot \kappa \quad (2)$$

berechnen läßt. In Tabelle 17 und 18 ist diese Rechnung für  $\text{AgJ}$  und  $\text{CuJ}$  durchgeführt; wie man sieht, stimmen die berechneten und die gefundenen Werte recht gut überein. Bei  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  gilt die Beziehung nicht; wie bereits erwähnt, sind jedoch die bisher vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen dieser beiden Verbindungen noch zu unsicher und auf ein zu enges Temperaturintervall beschränkt, um in dieser Richtung irgendwelche Schlüsse zuzulassen.

Tabelle 17.  
Diffusion in  $\text{AgJ}$ .

$T$	454°	500°	551°	594°	651°	701°	744°
$\kappa$	1,48	1,68	1,89	2,04	2,22	2,35	2,46
$D_{\text{gef.}}$	1,13	1,48	1,84	2,13	2,56	2,95	3,10
$D_{\text{ber.}}$	1,17	1,46	1,81	2,11	2,52	2,86	3,18

$$D_{\text{ber.}} = 0,00174 \cdot T \cdot \kappa.$$

Tabelle 18.  
Diffusion in  $\text{CuJ}$ .

$T$	686°	719°	750°	783°
$\kappa$	0,83	1,01	1,17	1,34
$D_{\text{gef.}}$	1,36	1,93	2,51	2,65
$D_{\text{ber.}}$	1,51	1,92	2,32	2,78

$$D_{\text{ber.}} = 0,00265 \cdot T \cdot \kappa.$$

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und versuchen, die Diffusionskonstante aus der für Lösungen gültigen Beziehung

$$D = \frac{R T}{N} \cdot B \quad (3a)$$

( $B$  die Beweglichkeit des Teilchens = Geschwindigkeit unter der Wirkung der Kraft 1) zu berechnen. Da eine exakte Gültigkeit der



Gleichung natürlich nicht erwartet werden kann, führen wir noch einen frei verfügbaren Faktor  $\alpha$  ein, setzen also

$$D = \frac{R T}{N} \cdot \alpha \cdot B. \quad (3b)$$

Ist  $\alpha$  temperaturunabhängig, so führt dieser Ausdruck auf die oben für AgJ und CuJ als gültig gefundene Beziehung zwischen Diffusion und Leitfähigkeit:

$$D = C \cdot T \cdot \kappa.$$

Rechnen wir ohne Berücksichtigung von  $\alpha$ , so ergibt sich für AgJ bei 144,6° (Uwp.)

$$D_{144,6} = \frac{8,31 \cdot 10^7 \cdot 417,6}{6,06 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{0,563 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-8}}{1,59 \cdot 10^{-20}} \cdot 8,64 \cdot 10^4 = 1,74 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}.$$

Mit

$$D_{T-273} = D_{144,6} \cdot \frac{T}{417,6} \cdot \frac{\kappa_{T-273}}{\kappa_{144,6}}$$

erhält man dann die übrigen Werte.<sup>1)</sup> In Tabelle 19 sind diese mit  $D_{\text{ber.}}$  bezeichnet, während  $D_{\text{korr.}}$  die nach Formel (1) berechnete Selbstdiffusionskonstante bedeutet. Das Verhältnis  $D_{\text{gef.}}/D_{\text{ber.}} = \alpha$  ist, wie man sieht, annähernd konstant ( $= 0,55$ ), ebenso das Verhältnis  $D_{\text{korr.}}/D_{\text{ber.}} = \alpha_{\text{korr.}} = 0,74$ . Diese Konstanz hat natürlich zur Voraussetzung, daß die relative Ionenbeweglichkeit in den Mischkristallen von der Temperatur unabhängig ist, was durch Überführungsmessungen von TUBANDT und E. RINDTORFF tatsächlich auch direkt bestätigt werden konnte.

Tabelle 19.  
Diffusion in AgJ.

$T$	454°	500°	551°	594°	651°	701°	744°
$\kappa$	1,48	1,68	1,89	2,04	2,22	2,35	2,46
$D_{\text{ber.}}$	2,14	2,68	3,32	3,86	4,60	5,25	5,85
$D_{\text{gef.}}$	1,13	1,48	1,84	2,13	2,56	2,95	3,10
$D_{\text{korr.}}$	1,53	2,00	2,48	2,88	3,46	3,98	4,19
$\alpha$	0,53	0,56	0,55	0,55	0,56	0,56	0,53
$\alpha_{\text{korr.}}$	0,71	0,75	0,75	0,75	0,75	0,76	0,72

Es ergibt sich somit, daß man die Diffusionskonstante des  $\alpha$ -AgJ tatsächlich mit Hilfe der von den Lösungen übernommenen Formel annähernd richtig berechnen kann, die Abweichung des errechneten

<sup>1)</sup> Bei der Berechnung der Ionenbeweglichkeit haben wir die Änderung des spez. Gewichts des Jodsilbers mit der Temperatur unberücksichtigt gelassen.

Wertes von der gefundenen Größe der Selbstdiffusion überschreitet nicht 25%.

Ähnliches findet man, wie Tabelle 20 zeigt, bei  $\alpha$ -CuJ,  $\alpha$  ist hier nahe gleich 1,  $\alpha_{\text{korr.}} \sim 0,5$ .

Tabelle 20.  
Diffusion in CuJ.

$T$	686°	719°	750°	783°
$\alpha$	0,83	1,01	1,17	1,34
$D_{\text{ber.}}$	1,48	1,88	2,28	2,73
$D_{\text{gef.}}$	1,36	1,93	2,51	2,65
$D_{\text{korr.}}$	0,68	0,97	1,26	1,33
$\alpha$	0,92	1,02	1,10	0,97
$\alpha_{\text{korr.}}$	0,46	0,52	0,55	0,49

Auch bei dem dritten Beispiel, bei dem die Selbstdiffusion bestimmt werden konnte, dem Chlorsilber, läßt sich diese annähernd richtig berechnen; bei 238° ist hier

$$D_{\text{korr.}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1},$$

$$D_{\text{ber.}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1},$$

$\alpha_{\text{korr.}}$  also gleich 0,75.

Man findet die Gleichung schließlich auch beim  $\text{Cu}_2\text{S}$  bestätigt, wo aus den für die Leitfähigkeit zur Verfügung stehenden Werten —  $\kappa_{193}^0 = 0,82$  (HITTORF<sup>1</sup>) und  $\kappa_{193}^0 = 0,42$  (URASOW<sup>2</sup>) — erhalten wird:

$$\begin{aligned} D_{193}^0 &= 0,40 \text{ (HITTORF)} \\ &= 0,21 \text{ (URASOW)}, \end{aligned}$$

während die Diffusionsmessungen

$$D_{193}^0 = 0,13^3)$$

( $\alpha$  also gleich 0,32 bzw. 0,62) lieferten. Die Brauchbarkeit der Gleichung für die Berechnung der Selbstdiffusion in festen Salzen dürfte damit hinreichend erwiesen sein.

<sup>1</sup>) HITTORF, umgerechnet bei KOHLRAUSCH, Wied. Ann. 17 (1882), 642.

<sup>2</sup>) URASOW, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 51 (1919), 311.

<sup>3</sup>) Eine Korrektur für die Selbstdiffusion ist an diesem experimentell ermittelten Werte nicht vorgenommen worden; es kann jedoch aus Überführungsmessungen an  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ -Mischkristallen mittlerer Konzentration (TUBANDT und M. HAEDICKE) geschlossen werden, daß die Abweichung von dieser nicht sehr erheblich sein kann.



**Zusammenfassung.**

1. Es wird eine Wägemethode angegeben, die es ermöglicht, die Diffusion in festen Salzen genau zu verfolgen, ohne daß eine Analyse nötig wird. Die Methode vermag auch bei der Bestimmung chemischer Gleichgewichte in festen Systemen, bei der Konzentrationsbestimmung von Mischkristallen u. a. gute Dienste zu leisten.

2. Es wurde die Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen in festem  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgJ}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuJ}$ ,  $\text{CuBr}$  gemessen, z. T. unter Verwendung mehrerer Indikatorsalze. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten von  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{AgJ}$  ist durch die Formel  $D = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$  darstellbar. Bei  $\text{AgJ}$  und  $\text{CuJ}$  läßt sich die Diffusionskonstante aus der Leitfähigkeit mittels der Beziehung  $D = C \cdot T \cdot \kappa$  berechnen.

3. Es wird eine Beziehung angegeben, die es ermöglicht, mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen an den reinen Salzen und an Mischkristallen aus den gefundenen Diffusionskonstanten die Selbstdiffusion zu bestimmen.

4. Die Selbstdiffusion fester Salze läßt sich aus der Leitfähigkeit mit Hilfe der für Lösungen gültigen Beziehung  $D = \frac{RT}{N} \cdot B$  der Größenordnung nach richtig berechnen.

**Halle**, *Physikalisch-chemisches Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1928.

---

## Untersuchungen über die Beständigkeit komplexer Kobalt- und Chromsalze als Bodenkörper. I.

VON ALFRED BENRATH.

Wenn man die Vorschriften zur Herstellung komplexer Kobalt- und Chromsalze miteinander vergleicht, so erkennt man, daß häufig nahezu dieselbe Darstellungsmethode zu ganz verschiedenen Komplexen führt, je nachdem man die Temperatur oder die Zeit der Reaktion verändert. Auch fällt es auf, daß die Salze verschiedener Komplexe entstehen, je nachdem man Salzsäure, Salpetersäure oder Oxalsäure zur Ausfällung benutzt.

Manchmal wieder zeigt sich, daß die ausgefällten Salze sich unter der Lösung, aus der sie entstanden sind, in andere Salze umwandeln, daß also das „Fällungsgleichgewicht“<sup>1)</sup> nicht mit dem wahren Gleichgewicht übereinstimmt. Wir wollen nun die Frage, ob bei diesen Versuchen wahre Gleichgewichte überhaupt erreichbar sind, ganz beiseite lassen und die Bodenkörper, die sich unter einer Lösung während der Dauer einer Versuchsreihe, also durchschnittlich einige Wochen, nicht verändern, beständig nennen. Damit soll über ihre völlige Stabilität nichts ausgesagt werden.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns nun die Aufgabe gestellt, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen komplexe Kobalt- und Chromsalze als Bodenkörper auftreten, unter denen sie beständig sind und unter denen sie sich in andere, beständigere Salze umwandeln.

Die Arbeit ist so angelegt, daß zunächst die Beziehungen der Pentamminsalze zueinander und zu den Hexamminsalzen studiert werden. Daran schließt sich die Untersuchung der Beziehungen der Tetramminsalze zueinander und zu den Pentamminsalzen an, und schließlich werden auch die Triamminverbindungen in die Betrachtung einbezogen.

Der ganzen Untersuchung liegt die Arbeitshypothese zugrunde, daß in dem nach der Arbeitsvorschrift hergestellten Reaktions-

<sup>1)</sup> Vgl. R. GRIESSBACH, Z. phys. Chem. 97 (1921), 22; E. RAMANN und H. SALLIGER, Z. phys. Chem. 98 (1921), 103.



gemisch der Stoffe, die zur Bildung bestimmter Komplexsalze führen, nicht nur diese, sondern Komplexe verschiedenster Art entstehen, die sich ganz langsam miteinander und mit dem Bodenkörper ins Gleichgewicht setzen. Als Bodenkörper wird jeweils die Verbindung ausfallen, deren Löslichkeitsprodukt überschritten ist.

Um diese verwickelten Verhältnisse zu entwirren, gingen wir zunächst von fertigen Komplexsalzen aus und stellten fest, wie sie sich gegen Wasser, gegen die Lösungen der mit ihnen gleichionigen Säuren und gegen Ammoniak verhalten.

A. WERNER und A. MIOLATI<sup>1)</sup> und besonders A. B. LAMB und J. W. MARDEN<sup>2)</sup> haben festgestellt, daß sich das Chloropentamminkobalt(3)ion in wäßriger Lösung zum Teil in das Aquopentamminkobalt(3)ion umwandelt. Es stellt sich zwischen den beiden Ionen ein Gleichgewicht ein, und zwar so, daß sich in verdünnten Lösungen etwa zwei Drittel der Ionen als Aquo- und ein Drittel als Chloroionen befinden. Dieser Zustand wird bei Zimmertemperatur erst in einigen Wochen, bei 70° in zwei bis drei Tagen, bei 100° in wenigen Stunden erreicht. Gleichzeitig wird das Aquoion hydrolytisch gespalten, so daß sich eine Hydroxoverbindung bildet.<sup>3)</sup> Da aber diese Hydrolyse durch Säuren stark zurückgedrängt wird, so spielt sie bei dem Gleichgewichte in saurer Lösung eine untergeordnete Rolle.

Aus den Lösungen nun, die gleichzeitig Aquo- und Acidopentamminionen enthalten, kann man mit Hilfe konzentrierter Säuren Salze ausfällen. Welches der beiden Salze im festen Zustande entsteht, hängt davon ab, ob für das eine oder für das andere das Löslichkeitsprodukt überschritten ist. Maßgebend ist also die Löslichkeit des Salzes, die Lage des Gleichgewichtes in der Lösung und die Geschwindigkeit, mit der sich dieses Gleichgewicht verschiebt.

Weil aber die meisten physikalischen Daten fehlen, so ist es noch nicht möglich, vorauszusagen, ob das Aquo- oder Azidosalz in einem bestimmten System als Bodenkörper auftritt. Man ist noch auf Versuche angewiesen.

Die vorliegende Arbeit umfaßt die orientierenden Untersuchungen über die Beständigkeit der Pentamminsalze des Kobalts und des

<sup>1)</sup> A. WERNER und A. MIOLATI, Z. phys. Chem. 14 (1894), 520.

<sup>2)</sup> A. B. LAMB und J. W. MARDEN, Am. Soc. 33 (1911), 1873.

<sup>3)</sup> J. N. BRÖNSTED und C. V. KING, Z. phys. Chem. 130 (1927), 699;  
J. N. BRÖNSTED und K. VOLQUARTZ, Z. phys. Chem. 134 (1928), 97.

Chroms und der Tetramminsalze des Kobalts. Die nächste Veröffentlichung wird analoge Versuche mit den Tetramminsalzen des Chroms und den Triamminverbindungen bringen.

## A. Pentamminsalze.

### I. Kobaltkomplexe.

(Bearbeitet von K. MIENES.<sup>1)</sup>)

#### Chloro- und Aquopentammin-kobalt(3)chlorid und Salzsäure.

Das Chloropentamminchlorid wurde nach der von S. P. L. SÖRENSEN<sup>2)</sup> angegebenen Methode dargestellt. Das Aquopentamminchlorid fällt man nach den Angaben von S. M. JÖRGENSEN<sup>3)</sup> aus der Lösung des Aquooxalats in verdünnter Salzsäure mit konzentrierter Salzsäure aus. Man kann aber auch das Chlorosalz in der Weise in das Aquosalz überführen, daß man es in 5 %igem Ammoniakwasser längere Zeit erhitzt, dann rasch abkühlt und mit konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf das Aquochlorid ausfällt.

Das Aquochlorid ist aber als Bodenkörper weder unter einer rein wäßrigen, noch unter salzsaurer Lösung beständig. Es wandelt sich in das Chlorochlorid um, weil dieses in der Mutterlauge schwerer löslich ist.

Die Zeit, nach deren Verlauf sich die ersten Chlorochloridkristalle dem Aquochlorid beimengen, ist von der Konzentration der Salzsäure abhängig. Um diese Abhängigkeit zu ermitteln, wurde Aquochlorid als Bodenkörper mit Salzsäure wechselnder Konzentration  $c$  bei 25° gerührt und der Bodenkörper von Zeit zu Zeit mikroskopisch untersucht. Wenn die ersten Chlorochloridkristalle auftauchten, wurde die Reaktionszeit  $t$  (in Stunden) abgelesen. Diese steht zu der Konzentration  $c$  in der Beziehung

$$\ln t = k \cdot c + d,$$

worin  $k$  und  $d$  Konstanten bedeuten. Aus den beiden in Tabelle 1 dickgedruckten Wertepaaren wurden die Konstanten ermittelt und mit ihrer Hilfe aus den Werten von  $c$  die Werte für  $t$  errechnet. In Anbetracht der rohen Methode stimmen die berechneten Werte ( $t_{\text{ber.}}$ ) genügend mit den abgelesenen ( $t_{\text{gef.}}$ ) überein.

<sup>1)</sup> K. MIENES, Diplomarbeit Aachen 1927.

<sup>2)</sup> S. P. L. SÖRENSEN, Z. anorg. Chem. 5 (1894), 368.

<sup>3)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 17 (1898), 460.



Tabelle 1.

c	$t_{\text{gef.}}$	$t_{\text{ber.}}$
1,15	8,5	8,8
2,17	9,5	10,3
3,12	12	12
7,25	25	23,2
13,19	60	60
15,16	78	81,3
17,13	125	112

Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird also durch den Zusatz von Salzsäure verringert. Da nun nach den Untersuchungen von LAMB und MARDEN weder die Geschwindigkeitskonstante, noch das Gleichgewicht in der Lösung durch Salzsäure wesentlich beeinflusst werden, so läßt sich diese Erscheinung am besten mit der Verringerung der Löslichkeit des Aquochlorids durch die Salzsäure erklären, denn je schwerer löslich das Aquochlorid ist, um so langsamer wird sich in der Lösung diejenige Konzentration von Chlorochloridionen bilden können, die nötig ist, damit das Löslichkeitsprodukt des Chlorochlorids erreicht wird.

Daß das Chlorochlorid als Bodenkörper in rein wäßriger und salzsaurer Lösung beständig ist, geht aus meinen früheren Untersuchungen hervor.<sup>1)</sup> Die Schwerlöslichkeit des Chlorochlorids bringt es also mit sich, daß bei 25° nur dieses Salz als beständiger Bodenkörper auftritt, während sich in der Lösung stets ein Gleichgewicht zwischen dem Aquo- und dem Chlorosalz einstellt, das für letzteres sehr ungünstig liegt.

#### Nitrato- und Aquopentamminnitrat und Salpetersäure.

Zu dem Nitratopentamminnitrat führen zwei von S. M. JÖRGENSEN<sup>2)</sup> angegebene Wege. Da man aber auf diese Weise nur schlechte Ausbeuten erzielt, wurde folgende Methode angewandt. 10 g Aquopentamminnitrat werden in 150 cm<sup>3</sup> 4%igem Ammoniak auf dem Wasserbade aufgelöst und die Lösung mit warmer konzentrierter Salpetersäure versetzt. Aus der anfangs klaren Lösung scheidet sich das Salz alsbald grobkristallinisch aus. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird das Salz abgesaugt und zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Alkohol ausgewaschen.

<sup>1)</sup> A. BENRATH; Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 343.

<sup>2)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 17 (1898), 463; Journ. prakt. Chem. [2] 23 (1898), 227.

Das so hergestellte Produkt ist analysenrein. Das Aquopentamminnitrat wurde aus dem Oxalat nach JÖRGENSEN's Vorschrift<sup>1)</sup> hergestellt.

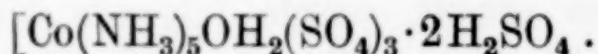
Wie Herr WÜRZBURGER<sup>2)</sup> gezeigt hat, ist bei 11° in reinem Wasser und in Salpetersäure bis zu der Konzentration von 35% das neutrale, bei höheren Konzentrationen das saure Aquopentamminkobalt(3)nitrat als Bodenkörper beständig. Erhöht man die Konzentration der Salpetersäure auf 48%, so ändert sich der Bodenkörper und es entsteht saures Nitrato-pentamminnitrat von der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ .

Behandelt man demnach Nitratonitrat mit Wasser oder verdünnter Salpetersäure in der Kälte, so geht es in Aquonitrat über. Dagegen verwandelt sich Aquonitrat mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte oder auch mit verdünnter in der Siedehitze in Nitratonitrat. Die Löslichkeitskurven der beiden Nitrats müssen sich also bei mittlerer Temperatur schneiden. Die Lage der Gleichgewichte in den Lösungen ist noch unbekannt.

#### Sulfato- und Aquopentammin-kobalt(3)sulfat und Schwefelsäure.

Das neutrale Sulfatosulfat wurde nach der Methode von S. M. JÖRGENSEN<sup>3)</sup> dargestellt, ebenso das Aquosulfat<sup>4)</sup>, das aus dem Oxalat gewonnen wurde.

Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde<sup>5)</sup>, ist das Aquosulfat in Gegenwart von Wasser und verdünnter Schwefelsäure als Bodenkörper beständig, und zwar unter Schwefelsäure bis zu 15% als neutrales Sulfat, unter 15—35%iger Säure als einfach saures, und unter stärkerer Säure als zweifach saures Salz, das nicht, wie wir früher vermuteten, wasserhaltig, sondern wasserfrei ist:



Neutrales Sulfatosulfat tritt unter wäßriger Schwefelsäure nicht als beständiger Bodenkörper auf. Man kann es aber aus der Lösung mit Alkohol ausfällen.

<sup>1)</sup> A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 343.

<sup>2)</sup> A. BENRATH und H. WÜRZBURGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 226.

<sup>3)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. [2] **31** (1885), 264.

<sup>4)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. **17** (1898), 462.

<sup>5)</sup> A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 225.



## Oxalo- und Aquopentammin-kobalt(3)oxalat und Oxal-säure.

Das Aquooxalat und das saure Oxalooxalat wurden nach den Vorschriften von JÖRGENSEN<sup>1)</sup> dargestellt. Behandelt man das saure Oxalooxalat mit Ammoniaklösung, so erhält man neutrales Oxalooxalat.

Weder das neutrale Aquo-, noch das Oxalooxalat wandelt sich bei 25° unter Wasser im Laufe von 8 Tagen um. Bei 50° und bei 75° aber bildet sich aus dem Aquooxalat unter einer gesättigten Oxal-säurelösung saures Oxalooxalat. Das Gleichgewicht stellt sich also sehr langsam ein, was mit der sehr kleinen Löslichkeit in Zusammenhang stehen mag.

## Umwandlung der Pentammin-kobalt(3)salze in die Hexamminsalze.

Das Nitratopentammin-kobalt(3)nitrat geht mit Ammoniak leicht in das Hexamminnitrat über. Da letzteres gelb, ersteres purpurrot ist, so kann man, wie es schon oben beschrieben wurde, leicht mikroskopisch die Zeit  $t$  (in Stunden) feststellen, nach welcher die ersten Hexamminnitratkristalle bei wechselnder Konzentration  $c$  der Ammoniakflüssigkeit auftreten.  $t$  und  $c$  stehen in Abhängigkeit voneinander gemäß der Gleichung

$$-\ln t = k \cdot c + d.$$

Rechnet man aus den in Tabelle 2 dick gedruckten Wertepaaren die Konstanten  $k$  und  $d$  aus, so ergeben sich aus den Werten von  $c$  die Werte von  $t_{\text{ber.}}$ , die mit den abgelesenen Werten  $t_{\text{gef.}}$  genügend übereinstimmen. Die Versuche wurden bei 25° durchgeführt.

Tabelle 2.

$c$	$t_{\text{gef.}}$	$t_{\text{ber.}}$
<b>7,1</b>	<b>24,6</b>	24,6
11,2	15,8	14,5
13,0	11,2	11,4
15,0	7,9	8,8
18,7	5,5	5,4
<b>25,0</b>	<b>2,4</b>	2,4

Die Umwandlungsgeschwindigkeit wächst also der Ammoniakkonzentration proportional.

<sup>1)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 11 (1896), 422; 17 (1898), 460.

Langsamer als das Nitratonitrat wandelt sich das Chlorochlorid in das Hexamminsalz um. Bei 50° aber kann man diese Umwandlung auch bewerkstelligen.

Das Aquonitrat braucht zu seiner Umwandlung sehr viel mehr Zeit als das Nitratonitrat. Unter sonst gleichartigen Bedingungen wandelt sich bei 50° und bei 75° das Aquopentamminsulfiat rascher als das Nitrat und dieses rascher als das Chlorid in das Hexamminsalz um.

Als Ursache für die verschieden große Reaktionsgeschwindigkeit kann man nur die verschieden große Löslichkeit der Salze angeben, weil doch alle Salze dasselbe komplexe Kation besitzen.

## II. Chromkomplexe.

(Bearbeitet von H. STEINRATH.)<sup>1)</sup>

Man kann Chromiäke in der Weise herstellen, daß man auf die wäßrigen Lösungen der Chrom(3)salze gleichzeitig Ammoniak und Ammoniumsalze einwirken läßt. Meistens geht man aber, wie bei der Herstellung der Kobaltiäke, von den Salzen des zweiwertigen Metalls aus, stellt deren Ammoniakadditionsverbindungen her und oxydiert ihr zweiwertiges Metall zu dreiwertigem. Auch an trockenes Chrom(3)chlorid lagert sich flüssiges Ammoniak an, und es entsteht je nach den Arbeitsbedingungen Chloropentammin- oder -hexamminchlorid.

### Chloropentammin- und Aquopentamminchlorid.

Chloropentammin- und Aquopentammin-chrom(3)chlorid wurden nach den Angaben von O. T. CHRISTENSEN<sup>2)</sup> dargestellt. Die wäßrige Lösung des Chloropentamminchrom(3)chlorids verliert langsam ihre purpurrote Farbe und nimmt die gelbrote des Aquopentamminchrom(3)chlorids an. Es stellt sich also, wie A. WERNER und A. MIOLATI<sup>3)</sup> gefunden und H. FREUNDLICH und H. PAPE<sup>4)</sup> näher untersucht haben, ein Gleichgewicht zwischen dem Chloro- und dem Aquosalz ein. Die Ähnlichkeit der Chromiäke mit den Kobaltiäken ist einleuchtend. Trotz der für das Aquosalz günstigen Lage des

<sup>1)</sup> H. STEINRATH, Diplomarbeit Aachen 1928.

<sup>2)</sup> O. T. CHRISTENSEN, Journ. prakt. Chem. [2] 23 (1881), 54.

<sup>3)</sup> A. WERNER und A. MIOLATI, Z. phys. Chem. 14 (1894), 515.

<sup>4)</sup> H. FREUNDLICH und H. PAPE, Z. phys. Chem. 86 (1914), 458.



Gleichgewichtes ist aber das Chlorosalz wegen seiner Schwerlöslichkeit der beständige Bodenkörper.

Chloropentamminchlorid wurde mit Wasser und mit Salzsäure von wechselnder Konzentration 5 Tage lang bei 25° und bei 50° geschüttelt. Der Bodenkörper verändert sich nicht, die Löslichkeit nimmt mit steigender Salzsäurekonzentration stark ab, von 0,1499% Cr bei 0,0% HCl bis 0,0162% Cr bei 16,15% HCl bei 25° und von 0,2063% Cr bei 2,5% bis 0,0187% bei 20% HCl bei 50°.

Die Löslichkeitskurve sämtlicher hier untersuchter Chloride in Gegenwart von Salzsäure hat dieselbe Form wie die schon früher untersuchten Kurven komplexer Chloride.<sup>1)</sup> Wegen Raummangels ist das gesamte Tabellenmaterial hier weggelassen worden.

In derselben Weise wie das Chlorochlorid wurde Aquopentamminchlorid bei 25° mit Wasser und verdünnter Salzsäure 5 Tage lang geschüttelt. Der Bodenkörper wandelte sich in allen Fällen in Chloropentamminchlorid um. Die Löslichkeit sank von 0,2252% Cr bei 0,0% HCl auf 0,0178% bei 18,11% HCl.

Daß nur die Löslichkeit des Salzes, und nicht die Konfiguration des Komplexes für die Beständigkeit des Bodenkörpers maßgebend ist, geht daraus hervor, daß das Bromopentammin-chrom(3)bromid<sup>2)</sup> unter Wasser und unter Lösungen von Bromwasserstoff nicht als Bodenkörper beständig ist, sondern sich in das Aquopentammin-chrom(3)bromid verwandelt. Nach dreitägigem Schütteln war diese Umwandlung bei 25° beendet.

#### Nitratopentammin- und Aquopentammin-chrom(3)nitrat.

Das Nitratonitrat wurde aus dem Rhodanonitrat<sup>3)</sup>, das Aquonitrat aus dem Chlorochlorid<sup>4)</sup> hergestellt. Beide Salze wurden mit Salpetersäure wechselnder Konzentration 8 Tage lang bei 25° geschüttelt, worauf Lösung und Bodenkörper analysiert wurden.

Der Bodenkörper war bei allen Konzentrationen Aquopentammin-chrom(3)nitrat.

Als wir von Aquonitrat ausgingen, fanden wir ein Absinken der Löslichkeit von 1,8241% Cr bei 5,5% HNO<sub>3</sub> auf 0,6798% Cr bei 65,3% HNO<sub>3</sub>, während Nitratonitrat ein Sinken von 1,824% Cr bei 5,5% HNO<sub>3</sub> auf 0,6798% Cr bei 65,3% HNO<sub>3</sub> ergab.

<sup>1)</sup> A. BBNRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 343.

<sup>2)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. [2] 25 (1882), 83.

<sup>3)</sup> A. WERNER und H. v. HALBAN, Ber. 39 (1906), 2668.

<sup>4)</sup> A. WERNER und H. SURBER, Lieb. Ann. 405 (1914), 212.

### Chloropentammin-chrom(3)chlorid und -sulfat und Schwefelsäure.

Läßt man auf Chloropentammin-chrom(3)chlorid Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration einwirken, so wird sich in der Lösung ein verwickeltes Gleichgewicht einstellen, an dem außer Wasser, Schwefelsäure und Salzsäure das Chloro-, das Aquo- und das Sulfatopentammin-chrom(3)ion teilnehmen.

Als Bodenkörper aber treten nur Salze des Chloropentamminions auf, und zwar bei Konzentrationen der Schwefelsäure bis zu 15% das Chlorid, zwischen 15 und 70% das neutrale Sulfat  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ , und bei noch höheren Konzentrationen das saure Sulfat  $4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Rühdauer wechselte je nach der Umwandlungsgeschwindigkeit des Salzes von 8 bis 36 Stunden.

Wenn die Schwefelsäure stärker als 80%ig war, trat bei 25° kein Bodenkörper auf. Wohl aber kristallisierte, wenn man die sirupdicke Lösung auf 15° abkühlte, das saure Sulfat aus, das bei höherer Temperatur wieder verschwand. Es herrscht vollkommene Analogie mit dem Verhalten der Chloropentammin-kobalt(3)sulfate.<sup>1)</sup>

### Einwirkung von Ammoniak auf Acidopentammin-chrom(3)-salze.

Da Acidopentamminkobaltsalze beim Behandeln mit Ammoniak in die Hexamminsalze übergehen, konnte man erwarten, daß sich die analogen Chromverbindungen ähnlich verhalten würden. Da das Ammoniak mit Wasser Hydroxylionen in beträchtlicher Konzentration liefert, so wird das Gleichgewicht verwickelter als in saurer Lösung. Das Chlorochlorid z. B. kann mit Wasser und mit Ammoniak je eine Einlagerungsverbindung, das Aquo- oder das Hexamminsalz bilden. Die Aquotisierung scheint aber ganz langsam weiterzugehen, und da sich an sie eine hydrolytische Spaltung anzuschließen pflegt, so könnte schließlich Chromhydroxyd ausfallen, welches in Ammoniak nahezu unlöslich ist.

### Chloropentamminchlorid und Ammoniak.

Chloropentamminchlorid wurde mit Ammoniak wechselnder Konzentration in zugeschmolzenen Röhrchen drei Tage lang bei 25° geschüttelt. Länger wurden die Versuche nicht ausgedehnt, weil Chrom(3)hydroxyd sich auszuscheiden begann. Die Lösung war

<sup>1)</sup> A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 343.



violett gefärbt. Als Bodenkörper blieb bei allen Versuchen Chloropentamminchlorid, sogar dann, wenn 30%iges Ammoniak bei 75° zur Anwendung kam.

Die Löslichkeit nimmt von 0,1771% Cr bei 0,0%  $\text{NH}_3$  bis 0,6615% Cr bei 23,68%  $\text{NH}_3$  zu, ohne daß Hexamminsalz zur Ausscheidung kommt. Man kann also unter ammoniakalischer Lösung weder das Chloro- noch das Aquochlorid in das Hexamminchlorid verwandeln, weil dessen Löslichkeitsprodukt nicht erreicht wird. Will man es demnach herstellen, so muß man von einem fertig gebildeten Hexamminsalz ausgehen und so rasch arbeiten, daß sich in der Lösung das Gleichgewicht nicht wesentlich verschieben kann. JÖRGENSEN<sup>1)</sup> schlägt vor, aus der Lösung des Hexamminnitrats mit salzsaurer Quecksilberchloridlösung das schwer lösliche Doppelchlorid auszufällen und dieses durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Wir vereinfachten das Verfahren, indem wir in die salzsaure Lösung des Hexamminnitrats Schwefelwasserstoff einleiteten, wodurch die Salpetersäure zerstört wurde, und das Hexamminchlorid mit Methanol ausfällten. Man muß die Temperatur möglichst niedrig halten, weil sich schon bei 35° während der drei Stunden, die die Reaktion dauerte, merkliche Mengen Chloropentamminchlorid bildeten.

Wenn selbst unter konzentrierten ammoniakalischen Lösungen das Chlorochlorid nicht in das Hexamminchlorid übergeht, so war anzunehmen, daß dieses durch Salzsäure in das Chlorochlorid verwandelt wird, was auch tatsächlich der Fall ist. Bei 25° geht diese Umwandlung allerdings so langsam vor sich, daß selbst nach zwanzigtägigem Rühren noch Hexamminchlorid neben Chlorochlorid am Boden lag. Bei 50° aber war nach 8 Tagen die Umwandlung beendet. Die Löslichkeit sank von 0,2347% Cr bei 2,05%  $\text{HCl}$  auf 0,0124% Cr bei 18,43%  $\text{HCl}$ .

In ähnlicher Weise geht das Hexamminbromid unter Bromwasserstoffsäure in das Bromobromid und das Hexamminjodid unter Jodwasserstoffsäure in das Jodojodid über. Das Bromo- und wahrscheinlich auch das Jodosalz verwandeln sich aber langsam in die Aquosalze, während diese Umsetzung bei dem Chlorosalz ausbleibt.

Das Hexamminchrom(3)niträt dagegen liefert selbst unter konzentrierter Salpetersäure weder Nitrato- noch Aquoniträt, sondern es wandelt sich in saures Hexamminniträt  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$  um. Die Farbe der Lösung aber ist grün, was auf ein verwickeltes Gleichgewicht schließen läßt.

<sup>1)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. [2] 30 (1884), 12.

Auch aus der ammoniakalischen Lösung des Aquopentammin-chrom(3)nitrats kann man mit Salpetersäure das Hexammin-chrom(3)nitrat  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  ausfällen, während unter denselben Bedingungen aus dem Aquopentammin-kobalt(3)nitrat das Nitratonitrat entsteht.

Während ferner Oxalsäurelösung die Aquopentammin-kobalt(3)salze in Oxalopentamminoxalate überführt, entsteht aus dem Aquopentammin-chrom(3)nitrat das Oxalotetrammin-chrom(3)nitrat von der Zusammensetzung  $[(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Daraus ersieht man, daß nicht nur die Pentammin- und Hexamminsalze, sondern auch die Tetramminsalze an dem Gleichgewichte teilnehmen. Das Auftreten von Chromhydroxyd in wäßriger oder ammoniakalischer Lösung läßt die Vermutung aufkommen, daß das Gleichgewicht auch die noch ammoniakärmeren Komplexe umfaßt.

## B. Tetramminsalze.

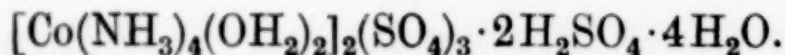
### I. Kobaltkomplexe.

(Bearbeitet von K. ANDREAS.)<sup>1)</sup>

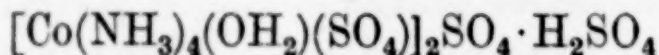
Diaquotetrammin-kobalt(3)sulfat und Schwefelsäure.

Das Diaquotetramminsulfat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde nach S. M. JÖRGENSEN's<sup>2)</sup> Angabe aus dem Carbonatotetramminsulfat hergestellt. Es wurde mit Schwefelsäure wechselnder Konzentration bei 25° acht Stunden lang geschüttelt, und nachdem der Versuch beendet war, wurden die Lösung und der Bodenkörper analysiert.

Bei Konzentrationen zwischen 0% und 35%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blieb das neutrale Sulfat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper, zwischen 35% und 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildete sich das saure Salz



Gegen Schwefelsäure, die mehr als 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält, verhält sich das Salz ähnlich wie die Pentamminsulfate des Kobalts und des Chroms, indem sich bei 25° sehr große Mengen des Salzes zu einer sirupdicken Flüssigkeit auflösen, aus der bei tiefer Temperatur ein saures Sulfato-aquosulfat ausscheidet, dem die Formel



<sup>1)</sup> K. ANDREAS, Dissertation Aachen 1929.

<sup>2)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 2 (1892), 296.



zukommt. Diese Verbindung enthält 17,43% Co und 56,80%  $\text{SO}_4$ , während 16,78% Co und 56,76%  $\text{SO}_4$  gefunden wurden.

Das saure Diaquosulfat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  enthält theoretisch 13,36% Co und 54,42%  $\text{SO}_4$ , während als Mittel aus fünf Analysen gefunden wurde: 12,84% Co und 55,12%  $\text{SO}_4$ .

#### Diaquotetrammin-kobalt(3)sulfat und Ammoniak.

Diaquosulfat wurde 30 Tage lang bei 25° mit 25%igem Ammoniak gerührt, ohne daß es äußerlich eine Veränderung zeigte. Aus der Analyse des Bodenkörpers ergab sich aber, daß doch eine Umwandlung vor sich gegangen war, denn es lag ein Hydroxopentammin-kobalt(3)sulfat von der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vor, welches theoretisch 20,11% Co, 29,04%  $\text{NH}_3$  und 32,76%  $\text{SO}_4$  enthält, während 20,17% Co, 29,56%  $\text{NH}_3$  und 33,42%  $\text{SO}_4$  gefunden wurde.

Es lagert sich also ein Molekül Ammoniak ein, und der dritte Teil des Sulfatrestes wird durch Hydroxyl ersetzt.

#### Diaquotetrammin-kobalt(3)nitrat und Salpetersäure.

Das Diaquonitrat wurde nach dem Vorschlage von S. M. JÖRGENSEN<sup>1)</sup> aus dem Carbonatotetramminnitrat hergestellt.<sup>2)</sup> JÖRGENSEN gibt diesem Salz die Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz müßte demnach 22,85% Co und 24,02%  $\text{NO}_3$  enthalten. Unsere Analysen ergaben 22,43% Co und 23,44%  $\text{NO}_3$ , Werte, welche denen, die man für die Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  berechnet, nämlich 22,08% Co und 23,21%  $\text{NO}_3$  ziemlich nahekommen. Da sich das Salz an der Luft rasch entwässert, so kann man vermuten, daß JÖRGENSEN ein Produkt analysiert hat, das schon etwas Wasser verloren hatte.

Man erhält das Diaquonitrat, wenn man das Carbonatonitrat in verdünnter Salpetersäure auflöst, die Lösung in eine Kältemischung bringt und mit Alkohol (2 Teile), Äther (1 Teil) und konzentrierter Salpetersäure (1 Teil) versetzt. Dann fällt das Diaquonitrat als ein kristallinischer, himbeerroter Niederschlag in reinem Zustande aus.

Ein Salz von der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_3$  enthält 16,89% Co, 53,28%  $\text{NO}_3$ , 19,51%  $\text{NH}_3$ ; gefunden wurde 16,86% Co, 53,58%  $\text{NO}_3$ , 20,02%  $\text{NH}_3$ .

<sup>1)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 2 (1892), 291.

<sup>2)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 2 (1892), 282; G. VORTMANN, Ber. 22 (1889), 2650.

Da sich alle  $\text{NO}_3$ -Reste in der Kälte als Nitronnitrat ausfällen lassen, so muß man annehmen, daß sie in der zweiten Sphäre stehen.

Diaquotetrammin-kobalt(3)nitrat wurde mit Salpetersäure wechselnder Konzentration bei  $25^\circ$  gerührt, bis sich der Bodenkörper umgewandelt hatte, was um so länger dauerte, je konzentrierter die Säurelösung war. In konzentrierter Säure dauerte die Umwandlung drei Wochen.

Die Löslichkeit sinkt mit steigender Konzentration der Salpetersäure rasch auf einen niedrigen, nahezu konstant bleibenden Wert herab. Der Bodenkörper besteht in der ganzen Versuchsreihe aus Nitrato - aquo - tetrammin - kobalt(3)nitrat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3(\text{OH}_2)] \cdot (\text{NO}_3)_2^1)$ , welches 17,81% Co, 20,57%  $\text{NH}_3$ , 29,61% N enthält, während 17,56% Co, 20,76%  $\text{NH}_3$ , 29,65% N gefunden wurde.

Das aus der frisch bereiteten Lösung mit Salpetersäure ausfällbare Diaquonitrat ist also nicht beständig und geht in das beständige Nitratoaquonitrat über, wenn man es längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung läßt.

#### Diaquotetrammin-kobalt(3)chlorid und Salzsäure.

Das Diaquotetrammin-kobalt(3)chlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_2$  wurde aus dem Carbonatochlorid<sup>2)</sup> hergestellt. Einzelne Proben wurden mit Salzsäure wechselnder Konzentration so lange bei  $25^\circ$  gerührt, bis der Bodenkörper sich völlig umgewandelt hatte, was um so länger dauerte, je konzentrierter die Säure war. In rauchender Salzsäure betrug die Umwandlungszeit 8 Tage. Die Löslichkeit sank von 3,83% Co bei 0% HCl auf 0,02% Co bei 29,08% HCl.

Bei allen Versuchen war der Bodenkörper zum Schluß das Chloroaquotetrammin-kobalt(3)chlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{OH}_2)]\text{Cl}_2$ , welches 23,45% Co, 42,19% Cl, 27,09%  $\text{NH}_3$  enthält, während 23,24% Co, 42,30% Cl, 27,47%  $\text{NH}_3$  gefunden wurden. Wie schon JÖRGENSEN angibt, wandelt sich auch das trockene Diaquochlorid im Laufe mehrerer Wochen in das Chloroaquochlorid um.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> G. VORTMANN, Ber. 15 (1882), 1893; G. VORTMANN und O. BLASBERG, Ber. 22 (1889), 2652.

<sup>2)</sup> G. VORTMANN, Ber. 10 (1877), 1454; 15 (1891), 1891; S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 2 (1892), 294.

<sup>3)</sup> Vgl. G. VORTMANN, Ber. 10 (1877), 1451; 15 (1882), 1890; 22 (1889), 2648; S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. [2] 42 (1890), 211; Z. anorg. Chem. 17 (1898), 465; A. WERNER und A. KLEIN, Z. anorg. Chem. 14 (1897), 32.



### 1,6-Dichlorotetrammin-kobalt(3)chlorid und Salzsäure.

Das 1,6-Dichlorochlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde nach S. M. JÖRGENSEN's Vorschrift<sup>1)</sup> aus dem Diaquosulfat gewonnen.

Proben des Salzes wurden bei 25° so lange gerührt, bis der grüne Bodenkörper völlig in einen violetten übergegangen war. Die Löslichkeit sank von 0,98% Co bei 0% HCl auf 0,01% Co bei 29,07% HCl. Der Bodenkörper war dasselbe Chloroaquochlorid, welches aus dem Diaquochlorid in salzsaurer Lösung entsteht.

### Chloroaquo-tetrammin-kobalt(3)chlorid und Salzsäure.

Chloroaquochlorid wurde mit Salzsäure wechselnder Konzentration bei 25° gerührt. Die Löslichkeit sank von 1,00% Co bei 0% HCl auf 0,01% Co bei 28,93% HCl. Diaquochlorid liefert also mit Salzsäure zwar denselben Bodenkörper wie das Chloroaquochlorid und das Dichlorochlorid, aber die Lösung ist anders zusammengesetzt. Es scheint, als ob sich das Salz nicht nur in das Chloroaquochlorid umwandelt, sondern daß es auch noch anderen Einwirkungen unterliegt.

### Dichloro- und Diaquotetrammin-kobalt(3)chlorid und Ammoniak.

Mit Ammoniak ging das Dichlorochlorid bei 25° in ein rotes, violettstichiges Kristallpulver über, das die Zusammensetzung 23,41% Co, 41,18% Cl, 34,13%  $\text{NH}_3$  besaß, während sich für das Chloropentamminchlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  die Werte 23,53% Co, 42,47% Cl, 34,00%  $\text{NH}_3$  berechnet. Während demnach die Werte für Kobalt und für Ammoniak übereinstimmen, enthält der neue Bodenkörper etwa 1,5% Chlor weniger als das Chloropentamminsalz. Da nun nach den Angaben von A. WERNER<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Aquopentamminchlorid ein Hydroxopentamminchlorid von der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entstehen kann, so steht zu vermuten, daß sich dieses Salz dem Chloropentamminchlorid beimengt, und daß deshalb der Wert für den Chlorgehalt zu klein ausfällt.

Ein ähnliches chlorarmes Gemisch entsteht, wenn man das Diaquotetramminchlorid mit Ammoniak behandelt.

<sup>1)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 14 (1897), 416.

<sup>2)</sup> A. WERNER, Ber. 40 (1907), 4106, 4115.

### Beziehungen zwischen der Cis- und der Transform von Dichlorodiäthylendiamin-kobalt(3)chlorid.

Transdichloro-diäthylendiamin-kobalt(3)chlorid  $1,6[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}^{1)}$  wurde aus dem sauren Salz  $1,6[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in der Weise hergestellt, daß letzteres mit einem Gemisch von Alkohol und Äther behandelt wurde. Reiner Äther greift das Salz nicht an, reiner Alkohol ruft die Umwandlung rasch hervor, löst das Salz aber reichlich auf, während sich in dem Gemisch das Salz leicht umsetzt, ohne sich darin aufzulösen.

Da der Ätheralkohol dem sauren Salze gleichzeitig Chlorwasserstoff und Wasser entzieht, so muß man diese Wirkung dadurch verhindern können, daß man das Gemisch mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Tatsächlich bleibt das saure Salz unverändert, wenn man es bei  $25^\circ$  mit einem Gemisch behandelt, das aus gleichen Volumteilen Alkohol, Äther und Salzsäure besteht, die wenigstens 23% Chlorwasserstoff enthält.

Bekanntlich bildet sich das violette 1,2-Dichlorosalz  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wenn man die wäßrige Lösung des grünen 1,6-Dichlorosalzes  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  auf dem Wasserbade eindampft.<sup>2)</sup> Dampft man aber eine Lösung des violetten Salzes mit Salzsäure ein, so wird das grüne zurückgewonnen.

Es zeigte sich aber, daß auch bei  $25^\circ$  beim Behandeln der Salze mit Salzsäure je nach der Konzentration der Säure das neutrale violette oder das saure grüne Salz entsteht. Geht man bei den Versuchen von dem neutralen 1,6-Dichlorochlorid aus, so bildet sich unter Salzsäure, deren Konzentration kleiner als 12,5% HCl ist, das violette neutrale 1,2-Dichlorochlorid, während unter höher konzentrierter Salzsäure das grüne saure 1,6-Dichlorochlorid entsteht.

Man kann also auch in diesem Falle aus der Beständigkeit des Salzes als Bodenkörper nicht auf seine Konstitution schließen, sondern man muß annehmen, daß in der Lösung Salze verschiedener Konstitution miteinander im Gleichgewicht stehen, und daß das Salz als Bodenkörper auftritt, dessen Löslichkeitsprodukt unter den herrschenden Bedingungen überschritten ist.

Wenn man die Dichlorochloride mit Ammoniak behandelt, so erhält man bei mittleren Konzentrationen rote Salze, die als Chloro-

<sup>1)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. [2] **39** (1889), 16.

<sup>2)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. [2] **41** (1890), 448; A. USPENSKY und K. TSCHIBOSOFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 326.



amminoäthylendiaminverbindungen anzusprechen sind. Eine einwandfreie Formel konnte aber noch nicht aufgestellt werden.

Sehr hoch konzentriertes Ammoniak führte nach langem Rühren zu gelben Salzen, die als Diammino-diäthylendiaminsalze anzusehen sind, deren Zusammensetzung aber noch nicht feststeht.

Eine Zusammenstellung der in den untersuchten Systemen als beständig erkannten Bodenkörper gibt folgende Tabelle.

### A. Hexamminsalze.

Ursprünglicher Bodenkörper	Lösungsmittel	Beständiger Bodenkörper
<b>I. Kobaltsalze.</b>		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3^1)$	$\text{HNO}_3$ 0°/0–16°/0 oberh. 16°/0	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	$\text{HCl}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0°/0–2,5°/0 2,5°/0–19°/0 oberh. 19°/0	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$
<b>II. Chromsalze.</b>		
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	$\text{HNO}_3$ konz.	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	$\text{HCl}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	$\text{HBr}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2 \rightarrow$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Br}_3 \cdot$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3$	$\text{HJ}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{J}]\text{J}_2 \rightarrow$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{J}_3 \cdot$

### B. Pentamminsalze.

#### I. Kobaltsalze.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ } $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2](\text{NO}_3)_3$ }	$\text{HNO}_3$ 0°/0–36°/0 36°/0–48°/0 oberh. 48°/0	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2](\text{NO}_3)_3$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ } $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Cl}_3$ }	$\text{NH}_3$ $\text{HCl}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ } $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ }	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0°/0–15°/0 15°/0–35°/0 oberh. 35°/0	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \cdot$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4^2)$	$\text{NH}_3$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0°/0–13°/0 13°/0–48°/0 oberh. 48°/0	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ $4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{SO}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

<sup>1)</sup> A. BENRATH und H. WÜRZBURGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 225.

<sup>2)</sup> A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 343.

Ursprünglicher Bodenkörper	Lösungsmittel	Beständiger Bodenkörper
----------------------------	---------------	-------------------------

## II. Chromsalze.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	$\text{HCl}, \text{NH}_3$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Cl}_3$	$\text{HBr}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Br}_3$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	$\text{NH}_3$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Br}_3$	$\text{HNO}_3$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2](\text{NO}_2)_3$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$	$\text{NH}_3$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2](\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$	$0^\circ/0 - 70^\circ/0$	$4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$
	oberh. $70^\circ/0$	

## C. Tetrammin- und Diäthylendiaminsalze.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_3$	$\text{HNO}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_2$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$	$\text{HCl}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{OH}_2)]\text{Cl}_2$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{OH}_2)]\text{Cl}_2$	$\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 +$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2](\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	$0^\circ/0 - 35^\circ/0$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2](\text{SO}_4)_3 \cdot$
	$35^\circ/0 - 72^\circ/0$	$2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	oberh. $72^\circ/0$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{SO}_4)]_2\text{SO}_4 \cdot$
		$\text{H}_2\text{SO}_4$
$1,6 [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	$\text{HCl}$	$1,2 [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$0^\circ/0 - 12,5^\circ/0$	$1,6 [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	oberh. $12,5^\circ/0$	

## Zusammenfassung.

Die Löslichkeit komplexer Kobalt(3)- und Chrom(3)salze in wechselnd konzentrierten Lösungen mit ihnen gleichioniger Säuren und in Ammoniak wurde bei  $25^\circ$  festgestellt und die unter den gegebenen Umständen beständigen Bodenkörper wurden ermittelt. Die Untersuchung umfaßte Hexammin- und Pentamminsalze des Kobalts und des Chroms und Tetramminsalze des Kobalts.

*Aachen, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1928.



## Über einige Regelmäßigkeiten in der Tabelle der Elemente.

Von D. STRÖMHOLM.

Die Abweichungen von MENDELEJEFF's System erregen heute kein Aufsehen mehr; daß die Elemente nicht streng nach den Atomgewichten zu ordnen sind, erscheint bei den jetzigen Theorien selbstverständlich. Aber es wäre vielleicht nicht unangemessen, einige Aufmerksamkeit der gerade entgegengesetzten Frage zu widmen, wie es kommt, daß MENDELEJEFF's System so weit anwendbar sein kann, als es tatsächlich der Fall ist.

Die jetzige Theorie nimmt an, daß die positiven Atomkerne teils positive Elektrizitätseinheiten vom Gew. 2 (mit deren Zusammensetzung wir hier nichts zu tun haben), teils negative Einheiten, Elektronen, von überaus kleinem Gewicht enthalten; die für das Element charakterisierende Zahl, die Elementnummer, ist gleich dem Überschuß der positiven über die negativen Einheiten im Kern. Was wir hier zu tun haben, ist demnach nachzusehen, ob der Gehalt an Elektronen im Kern in einem gesetzmäßigen Verhältnis zu dem Atomgewicht, also der Menge positiver Einheiten, steht. Die Anzahl positiver Einheiten ist gleich dem halben Atomgewicht, die Anzahl negativer Einheiten im Kern ist gleich dem Unterschied zwischen der Anzahl positiver Einheiten und der Elementnummer, der Quotient von diesen zwei Zahlen,  $\frac{\text{At.-Gew.}}{2} : \left( \frac{\text{At.-Gew.}}{2} - \text{Nr.} \right)$ , ist also das fragliche Verhältnis zwischen positiven und negativen Einheiten, im folgenden bezeichnet als  $\frac{\text{posit}}{\text{negat}}$ . Wenn wir die Elementtabelle durchsehen, finden wir in ihrem niedersten Teil manche Fälle, wo die Elementnummer gleich dem halben Atomgewicht ist und der Kern mithin keine Elektronen enthält. Das höchste Element, von welchem dies gilt, ist Nr. 20 Ca, und unsere Untersuchung hat also zu beginnen mit Nr. 21. Wir geben zuerst einige Beispiele von den Werten von  $\frac{\text{posit}}{\text{negat}}$ . Für 21 Sc 14,5; 30 Zn 12,1; 33 As 8,3; 47 Ag 7,7; 51 Sb 6,1; 92 U 4,4. Wenn man alle diese Werte in eine Reihe aufzeichnet, findet man folgendes. Zuerst eine gewisse

Ebenheit im Verlauf der Reihe, die Ursache der (approximativen) Gültigkeit von MENDELEJEFF's System. Weiter, daß die Zahlen nach dem oberen Teil des Systems zu immer kleiner werden, daß also der prozentische Gehalt an Elektronen im Kern mit der Atomnummer und somit mit dem Atomgewicht anwächst. Endlich, daß dieses Sinken von  $\frac{\text{posit}}{\text{negat}}$  nicht kontinuierlich ist, sondern in scharf ausgeprägten Sprüngen vorgeht, welche durch lange Strecken, wo die Werte einigermaßen konstant sind und jedenfalls nicht sinken, voneinander geschieden sind. Von diesem Gesichtspunkt aus kann also die Elementtabelle in bestimmte Stufen eingeteilt werden. Diese werden noch mehr durch einen besonderen Umstand hervorgehoben, daß nämlich das erste Element jeder Stufe auffallend selten ist.

Wenn wir die Elemente bis zu Nr. 20 in Stufe 1 zusammenfassen, so würde Stufe 2 Nr. 21—30, vom seltenen Sc bis zu Zn, umfassen. Die Werte von  $\frac{\text{posit}}{\text{negat}}$  sind die folgenden: Nr. 21 Sc 14,5; Ti 12,3; V 10,2; Cr 13,0; Mn 11,2; Fe 14,7; Co 11,8; Ni 21,7; Cu 11,4; Nr. 30 Zn 12,1. Das Mittel von allen Zahlen ist 13,3; von Sc-Mn 12,2; von Fe-Zn 14,3. Die Werte sind zwar erheblich schwankend, aber das Wesentliche ist, daß sie keine Tendenz zeigen, mit steigenden Atomgewichten zu sinken; dies besteht übrigens noch, wenn wir das sehr abweichende Ni ausschließen. Die Stufe ist demnach deutlich ausgeprägt. — Die dritte Stufe fängt mit den seltenen 31 Ga und 32 Ge an und reicht mindestens bis zu 47 Ag. Das Mittel für 31—47 ist 7,8; für 31—38 ist es 7,9; für 39—47 ist es 7,8; die Stufe ist deutlich ausgeprägt. Die Grenze gegen Stufe 4 ist ein wenig unbestimmt, indem 48 und 49 beide den intermediären Wert 6,9 zeigen; da 49 In selten ist, ist es wohl als das erste Element der vierten Stufe anzusehen. Die einzelnen Werte sind: Nr. 31 Ga 9,0; Ge 8,5; As 8,3; Se 7,1; Br 8,1; Kr 7,6; Rb 7,4; Sr 7,5; Y 8,1; Zr 8,1; Nb 8,1; Mo 8,0, — Ru 7,4; Rh 7,9; Pd 7,2; Nr. 47 Ag 7,7. Das letzte Element von Stufe 1 hat das At.-Gew. 40, das letzte von Stufe 2 das At.-Gew. 65,4; das Gebiet von Atomgewichten, welches Stufe 2 umfaßt, ist demnach etwa 26, während dasjenige von Stufe 3 etwa 45 ist. Es scheint mithin, als ob eine folgende Stufe ein größeres Gebiet als die vorhergehende umfasse. Zwar ist das Gebiet von Stufe 1 größer als dasjenige von Stufe 2, aber es ist möglich, daß jenes in der Tat aus mehreren Stufen besteht, wiewohl wir sie nicht unterscheiden können. — Das Unter-



scheiden von Stufen im höchsten Teil des Systems ist nicht so sicher. Das Mittel von den Werten  $\frac{\text{posit}}{\text{negat}}$  bei den Elementen 50 Sn bis 83 Bi ist 5,4; für 50—60 ist es 5,85, mit den Extremen 6,3 und 5,4; für 62—72 ist es 5,4; für 73—83 ist es 5,0, mit den Extremen 5,1 und 4,9. Wahrscheinlich gibt es hier zwei Stufen, 4 und 5, zwischen welchen die Grenze irgendwo unter den seltenen 61—72 geht. Wenn man die Regel gelten läßt, daß die Gebiete der Stufen nach den höheren Atomgewichten zu anwachsen, würde die Grenze nahe 72 Hf zu setzen sein. Das Verhältnis bei den Atomgewichten von Te und J, welche früher so bemerkenswert war, erscheint in unserer Tabelle so, daß ein hoher und ein niedriger Wert nebeneinander stehen, aber keiner von ihnen ist extrem. Th und U haben beide den niedrigen Wert 4,4, aber da die Atomgewichte dieser Elemente nur einzelnen beständigen Isotopen zukommen und somit ein wenig zufällig sind, ist es nicht sicher, ob die Werte mit den anderen in unserer Tabelle völlig vergleichbar sind. Wenn Stufe 5 wirklich bei 72 Hf beginnt, reicht ihr Gebiet wahrscheinlich über die höchsten bekannten radioaktiven Elemente hinaus.

Die erste Stufe umfaßt die Elemente bis zu 20 Ca. Hier finden sich viele Elemente, wo die Nummer gleich dem halben Atomgewicht ist. Übrigens hat die Isotopenforschung gezeigt, daß Isotopen existieren, von welchen das At.-Gew. eine ungerade Zahl ist, wo demnach eine positive Einheit von einem ungeraden Gewicht, sicherlich 3, angenommen werden muß. Die meisten Fälle unter den Elementen dieser Stufe, wo das At.-Gew. größer als die doppelte Nummer ist, scheinen durch das Vorkommen von solchen Bausteinen 3 bedingt zu sein. Es dürfte daher die charakterisierende, wiewohl nicht ausnahmslose, Regel für diese Stufe sein, daß  $\frac{\text{posit}}{\text{negat}} = \infty$  ist. —

Die Mittelwerte von  $\frac{\text{posit}}{\text{negat}}$  für die einzelnen Stufen sind also: Stufe 1 =  $\infty$ ; St. 2 = 13,3; St. 3 = 7,8; St. 4 = 5,85; St. 5 = 5,0.

Es ist deutlich, daß die Zahlen, auf welchen die angeführten Regelmäßigkeiten beruhen, mit vieler Unsicherheit behaftet sind. Die Tatsache, daß manche Elemente einheitlich, andere Gemenge von Isotopen sind, macht es fraglich, ob die Zahlen immer völlig vergleichbar sind. Jedenfalls findet man, daß bei einem Element aus mehreren Isotopen zwischen den Atomgewichten der quantitativ wichtigsten der Isotopen im allgemeinen kein bedeutender Unterschied besteht. Das Vorkommen von Bausteinen 3 bedingt sicherlich

manche Fehler in unserer Tabelle. Da die Isotopentabelle bis zu Nr. 40 vollständig erscheint, habe ich eine Umrechnung der Werte für diese Elemente vornehmen können, indem anstatt der auf ungeraden Isotopengewichten beruhenden Atomgewichte ein um 1 niedriger Wert benutzt wurde. Das Mittel von den Werten für 21—30 wird dann = 15,0; für 21—25 = 14,6; für 26—30 = 15,3; weiter das Mittel für 31—40 = 8,4. Wir sehen, daß auch bei einer solchen Korrektur die Regelmäßigkeiten völlig bestehen bleiben. Die Einwendung möchte gemacht werden, daß wenn ähnliche Bausteine 3 zweimal in einem Atome vorkommen, sie nicht bemerkt werden können, weil das At.-Gew. gerade wird. Hiergegen kann gesagt werden, daß in der ersten Stufe solches zufolge der Kleinheit der At.-Gew. meistens unmöglich ist; daß Bausteine 3 nie bei den radioaktiven Reaktionen aufgefunden sind, zeigt daß sie selten sind; endlich geht aus der Isotopenforschung hervor, daß bezüglich des Vorkommens solcher Bausteine 3 eine deutliche Regel wahrgenommen werden kann, was natürlich nicht möglich wäre, wenn ihr Vorkommen nicht immer deutlich und unverdeckt ist. Diese Regel ist, daß das Vorkommen von Atomen eines ungeraden Gewichtes, somit von Bausteinen 3, ganz vorwiegend an Elemente von ungeraden Elementnummern gebunden ist; hiervon wird weiter unten gesprochen.

Diese Regel bewirkt übrigens, daß die Korrektur für Bausteine 3 den Effekt hat, daß die Werte  $\frac{\text{posit}}{\text{negat}}$  für die Elemente von ungeraden Nummern erhöht werden. In Stufe 2 bewirkt diese Änderung, daß die Werte gleichmäßiger werden, mit Ausnahme desjenigen von Sc, welcher sehr hoch wird. Dagegen sind in den höheren Stufen schon die unkorrigierten Werte im allgemeinen eher höher für die ungeraden als für die geraden Nummern, und wenn dies Verhältnis durch die Korrektur noch mehr verschärft wird, erscheint es, als ob die Bausteine 3 die Aufnahmefähigkeit für Elektronen ein wenig herabsetzt; dies ist übrigens nicht überraschend, da diese Bausteine sicherlich größeres Volum als die gewöhnlichen haben und mithin den verfügbaren Raum beschränken.

Für die niederen Stufen möchte es von einigem Interesse sein, auch die absoluten Elektronengehalte (nach den korrigierten Werten) zu notieren. In Stufe 2, wo viele Elemente einheitlich sind, enthalten die Kerne meistens 2 Elektronen, nur bei den höchsten Elementen der Stufe, Cu und Zn, finden sich auch wichtige Isotopen mit 3 Elektronen im Kern. Aber daneben treten ziemlich unregelmäßig



auch Kerne mit 1 Elektron auf, nämlich bei Sc, bei der Hauptisotope von Ni und einer untergeordneten Isotope von Fe. Die wenigen Isotopen aus Stufe 1 mit einem Elektronengehalt haben im allgemeinen 1 Elektron im Atom, nur Argon 2. Daß die Werte in Stufe 2 ziemlich schwankend sind, beruht teils auf der Einheitlichkeit vieler der Elemente, noch mehr auf dem unregelmäßigen Auftreten von Atomen mit 1 Elektron. Der große Sprung zwischen den Stufen 2 und 3 äußert sich hauptsächlich so, daß Atome mit 3 Elektronen eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle spielen.

Die Regeln, welche wir gefunden haben, sind somit: 1. der prozentische Gehalt der Kerne an Elektronen wächst mit zunehmenden Atomgewichten stark; 2. dieses Anwachsen geht stufenweise vor sich.

Daß Atomgewichte und Elektronengehalte gleichzeitig anwachsen, deutet darauf, daß eine gemeinsame Ursache dahinter steckt; um uns eine solche vorstellen zu können, müssen wir Annahmen über die Entstehung der schweren Elemente machen. Daß wenigstens von den radioaktiven Elementen, welche eine beschränkte Lebensdauer haben, angenommen werden muß, daß sie entstanden sind, ist selbstverständlich, und nur die großen Energiekonzentrationen im Innern der Erde können als elementschaffend gedacht werden. Es muß sicherlich angenommen werden, daß auch bei elementschaffenden Reaktionen die fundamentalsten Gesetze chemischer Reaktionen gültig sind, von welcher Annahme wir nicht durch die Unempfindlichkeit der Geschwindigkeit radioaktiver Reaktionen für Temperaturänderungen zurückgehalten werden sollen; diese wird sicherlich im Bereiche sehr großer Energiekonzentrationen nicht mehr bestehen, sei es daß sie dadurch veranlaßt ist, daß die Elektronenhülle Energieimpulse von außen verhindert, bis nach dem Kern hineinzudringen. Wir nehmen demnach an, daß in den großen Tiefen im Innern der Erde Elementreaktionen vorgehen, wiewohl langsam, und daß da Gleichgewichte entstehen, deren Komponenten Elemente sind.

Über die allgemeinsten Züge solcher elementschaffenden Reaktionen mögen folgende Erwägungen angestellt werden. Die radioaktiven Elemente sind sehr endothermisch, und ähnliches dürfte dann von schweren Elementen im allgemeinen gelten; mithin würden bei (mit der Tiefe) zunehmender Temperatur die Gleichgewichte immer mehr zugunsten der hohen Atomgewichte verschoben werden. Erhöhung des Druckes muß Verminderung des Volums bewirken, also vor allem

Zusammenpressung der Elektronenhülle; aber da hiergegen ein außerordentlicher Widerstand geleistet wird, müssen auch Elementreaktionen, welche das Volum vermindern, von Bedeutung werden. Daß die Erhöhung der Atomgewichte, also das Anhäufen der Materie in größeren Sammlungen, Erhöhung des spezifischen Gewichtes herbeiführt, geht sehr deutlich aus einer Durchsicht der Vertikalreihen des Elementsystems hervor. Somit würde die Vergrößerung der Atomgewichte begünstigt werden sowohl durch die Zunahme der Temperatur als durch diejenige des Druckes, welche beide die Zunahme der Tiefe begleiten. Aber noch ein anderer Effekt des Druckes ist zu erwarten. Da das Volum eigentlich von der Elektronenhülle abhängt, muß es volumvermindernd wirken, wenn Elektronen weggenommen werden, und dies wird ja durch die Aufnahme von Elektronen in den Kern bewirkt, was mithin auch ein Druckeffekt sein muß. Die Elektronenkonzentration des Kerns würde somit ein direktes Maß des Druckes geben, der an der Stelle obwaltete, wo das Element entstand. Das Ansteigen der Elektronengehalte mit den Atomgewichten würde dann darauf beruhen, daß je höher das Atomgewicht ist, unter um so größerem Druck das Element entstanden ist. Daß das Ansteigen der Elektronengehalte stufenweise vorgeht, müßte dann so gedeutet werden, daß die Übergänge im Erdinnern nicht kontinuierlich sind, das Innere wäre im Gegenteil in mehrere Schichten geteilt, und jede solche Schicht wäre die Entstehungsstelle der Elemente, welche zu der entsprechenden Stufe in unserer Tabelle gehören.

Durch Annahmen über die Energieverhältnisse der Elemente könnten diese Umstände verständlich gemacht werden. Da die radioaktiven Elemente endothermisch sind, sind wahrscheinlich die schweren Elemente im allgemeinen als endothermisch anzusehen. Wenn man sie aus den niederen Elementen durch Hinzufügung von positiven Einheiten aufbauen könnte, würden diese Synthesen wenigstens von Nr. 21 an unter Absorption von Energie verlaufen; der Betrag pro addierte Elektrizitätseinheit wäre in den niederen Teilen des Systems nicht so groß, würde aber mit steigenden Atomgewichten anwachsen, um endlich die beinahe phantastischen Werte der radioaktiven Umwandlungen zu erreichen. Diese Zunahme wäre nicht kontinuierlich, sondern stufenweise; die Energieabsorption pro addierte posit. Einheit wäre über einem gewissen Gebiete, einer Stufe unserer Tabelle, annähernd konstant, um dann sprungweise zum viel höheren Werte der nächsten Stufe anzusteigen, usf. Es wäre vielleicht



anzunehmen, daß die Atomkerne eine schalige Struktur haben, daß somit eine Schicht positiver Einheiten außerhalb der anderen angehäuft ist; während die erste Stufe unserer Tabelle vielleicht mehreren Schalen entsprechen dürfte, würde jede der folgenden Stufen einer Schale entsprechen; alle zu einer Schale gehörenden positiven Einheiten würden bezüglich der Energieverhältnisse ziemlich gleichwertig sein, der Übergang zur nächsten Schale aber mit einer großen Diskontinuität verbunden sein.

Die Elemente bis zu Nr. 20, welche zur ersten Stufe gehören, würden dann ursprünglich in der äußersten Schicht der Erde zu Hause sein. Auch da könnten wohl in den tieferen Teilen Elementreaktionen vorgehen, wenigstens zu einer Zeit, als die Oberfläche der Erde heiß war; aber jedenfalls ist der Druck nicht hinlänglich, um einen Elektronengehalt der Kerne zu bewirken. Die Fälle, wo ein ähnlicher bei einigen Isotopen vorzukommen scheint, z. B. bei der Hauptisotope von Argon, sind wohl so zu erklären, daß hierhergehörende Atomgewichte auch in der nächsten Schicht in geringfügiger Konzentration bestehen können.

Die quantitativen Bestimmungen der Radioaktivität haben das Ergebnis gezeitigt, daß, wenn die ganze Masse der Erde dieselbe Radioaktivität wie die Kruste besäße, der Energiegewinn durch die radioaktiven Reaktionen so groß sein würde, daß die Erde immer heißer werden müßte. Nach unseren Annahmen würden die „radioaktiven“ Elemente an der Stelle, wo sie entstehen, in den größten Tiefen der Erde, Komponenten von Gleichgewichten sein und mithin stabil, nicht radioaktiv. Übrigens ist es deutlich, daß Wanderungen der Elemente von der Tiefe nach oben, welche energieabgebende Reaktionen herbeiführen, durch Wanderungen in entgegengesetzter Richtung und von entgegengesetzter Wirkung kompensiert werden.

---

Hier mögen einige Fälle auffallender Seltenheit von Elementen zusammengestellt werden.

Wie oben gesagt, sind die niedersten Elemente der Stufen unserer Tabelle sehr selten, was sicherlich mit der großen Diskontinuität der Energieverhältnisse bei dem Übergang von einer Stufe zur anderen in Zusammenhang zu setzen ist. Stufe 2 wird mit 21 Sc eingeleitet, sehr selten in Anbetracht seines niedrigen Atomgewichtes; Stufe 3 mit dem überaus seltenen 31 Ga und 32 Ge; Stufe 4 wahrscheinlich mit dem seltenen 49 In; für Stufe 5 können mehrere

seltene Elemente in Frage kommen, am meisten wahrscheinlich mag 72 Hf sein. Daß viele dieser Elemente dreiwertig sind, kann von unserem Standpunkt nur als Zufall angesehen werden.

Es bestehen einige Fälle, wo homologe Elemente oder Folgen von gleichartigen Elementen durchweg selten sind. Die Manganhomologen 43 und 75 sind außerordentlich selten, und sie werden jedes von 3 Elementen gefolgt, den 6 Platinmetallen, welche alle auffallend selten sind. Die sehr nahe verwandten 62—71 müssen alle als wirklich selten angesehen werden und 61 ist sogar noch nicht dargestellt. Es wäre zu erwägen, ob diese Fälle in irgendeiner Weise durch die Annahme von chemischen Verbindungen in den Tiefschichten erklärt werden können. Wenn solche überhaupt existieren, sind sie sicherlich den von unserer Chemie gekannten Verbindungen sehr unähnlich, nicht nur daß sie sehr endothermisch sein müssen, es kommt noch dazu, daß die äußerste Schicht der Elektronenhülle, die Valenzelektronen, welche die chemischen Eigenschaften hauptsächlich bestimmen, bei den großen Drucken der Tiefschichten nur geringe Freiheit besitzen kann und daher anders als an der Oberfläche funktionieren wird. Aber jedenfalls wäre es wohl nicht ausgeschlossen, daß Elemente, welche gleichartige Verbindungen zu geben pflegen, dies auch in der Tiefe tun können. Seltenheit von Elementen in dieser Weise erklären möchte wohl am besten so bewirkt werden, daß man annimmt, die Wanderungsgeschwindigkeit der betreffenden Elemente sei durch das Bestehen sehr hochmolekularer Verbindungen beträchtlich herabgesetzt. Alle Elemente aus der Tiefe müssen, um nach der Oberfläche zu gelangen, Schichten durchwandern, wo sie nicht beständig sind, sondern langsam zerfallen, und Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit würde mithin die Möglichkeit des Elementes, nach der Oberfläche zu kommen, sehr herabsetzen. — Hier möchte auch eine andere Sache erwähnt werden. Die Schichten im Erdinnern, welche wir annehmen, sind sicherlich so groß, daß die Verhältnisse, besonders der Druck, erheblich verschieden an der oberen und der unteren Grenze sind; daher mögen in manchen Fällen verschiedene Isotopen in verschiedenen Teilen einer Schicht entstanden sein, wiewohl nachher durch die Diffusion wohl gemischt. Wenn wir z. B. die Stufe 2 betrachten, war ja da der Elektronengehalt in einigen Fällen niedriger als gewöhnlich, so bei Sc (korr.) und bei der Hauptisotope von Ni. Es erscheint angemessen anzunehmen, daß der Entstehungsort dieser Gebilde der äußerste Teil der Eisenschicht ist. Bezüglich Sc, das als einleitendes Element



einer Stufe in dem Equilibrium sicherlich wenig begünstigt ist, mag wohl gedacht werden, daß es nur in diesem Teil der Schicht entstehen kann. Bezüglich Ni aber scheint es am nächsten zu liegen anzunehmen, daß die Durchmischung der Isotopen zufolge einer ungewöhnlich kleinen Wanderungsgeschwindigkeit unvollständig ist.

Es muß im Zusammenhang mit Fällen von Seltenheit gleichartiger Elemente betont werden, daß Fälle existieren, welche zu zeigen scheinen, daß die Beständigkeit der Elemente, die nach den geltenden Theorien möchte gedacht werden, nur von dem Kern bestimmt zu sein, jedoch von der Struktur der Elektronenhülle beeinflusst werden kann. Es hat sich nämlich erwiesen, daß alle Isotopen des Edelgases 86 Em außerordentlich kurzlebig sind; die Seltenheit seiner Homologen steht wohl im Zusammenhang hiermit.

Hier möchte auch ein anderer Umstand besprochen werden, der zu zeigen scheint, daß die Elektronenhülle den Kern beeinflussen kann. Wie oben erwähnt, geht es aus der Aston'schen Isotopentabelle deutlich hervor, daß die Isotopen von ungeradem Atomgewicht und somit die positiven Einheiten vom Gewicht 3 an Elemente von ungeraden Elementnummern völlig vorwiegend gebunden sind, welche ihrerseits beinahe ausschließlich aus Isotopen ungeraden Atomgewichts bestehen; eine Ausnahme ist nur der niederste Teil des Systems bis zu Nr. 7. Die Ursache kann nicht bei dem Kern gesucht werden, denn dann könnte der Begriff von geraden und ungeraden Elementnummern keinen Sinn bekommen; zwar ist es in Stufe 1 meistens so, daß die Elemente von ungerader Nummer eine ungerade Anzahl positiver Einheiten besitzt, aber in den höheren Stufen besteht eine solche Regel nicht. Es ist demnach nur bei der Elektronenhülle, daß ein Sinn der ungeraden und geraden Nummern gedacht werden kann; dies scheint übrigens nur in der Weise geschehen zu können, daß angenommen wird, die Elektronen in der Hülle treten paarweise zusammen; bei den Elementen von ungeraden Nummern muß dann ein ungepaartes Elektron vorhanden sein, und es muß dieses sein, das den Kern derart beeinflusst, daß die Einheiten vom Gewicht 3 entstehen. Wie ich vor mehreren Jahren gezeigt habe<sup>1)</sup>, bestehen in der Tat Umstände, welche bestimmt eine Tendenz der Elektronen in der Hülle erweisen, paarweise zusammenzutreten. Zwar war da nur von den Valenzelektronen die Rede, und die Paarung wurde nur bei negativen Elementen angenommen; aber unter den hohen

<sup>1)</sup> D. STRÖMHOLM, Z. anorg. u. allgem. Chem. 111 (1920), 237.

Drucken im Inneren der Erde dürften die Verhältnisse der Valenzelektronen modifiziert sein. Unter den leichtesten Elementen sind es nicht die ungeraden, sondern die positiveren, 3 Li, 4 Be, 5 B, nicht 6 C und 7 N, die Isotopen vom ungeraden At.-Gew. haben. Bei der Entstehung dieser Elemente würden demnach freie Elektronen unter den bei gewöhnlichem Drucke normalen Verhältnissen betätigt sein.

Wenn ähnliche ungepaarte Elektronen den Kern beeinflussen können, so möchte man wohl auch denken, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit während der Wanderungen nach der Oberfläche größer für die ungeraden als für die geraden Elemente sei, was bewirken würde, daß unter den schwereren Elementen jene seltener als diese wären. Ob eine ähnliche Regel besteht, ist schwierig zu sagen, sie ist jedenfalls durch die vielen anderen mitwirkenden Umstände beträchtlich verdunkelt. Hier möchte aber ein Umstand erwähnt werden, welcher bei der Betrachtung der Isotopentabelle auffällt, daß in den höheren Teilen des Systems die Anzahl der Isotopen entschieden größer bei den geraden als bei den ungeraden Elementen ist. Viele quantitativ untergeordneten Isotopen kommen wahrscheinlich nicht aus der Entstehungsstelle des Elementes, sondern haben in den Innerschichten nur die Bedeutung von intermediären Zersetzungsprodukten, und ähnliche würden somit regelmäßig schneller weiter zersetzt werden, wenn sie statt ungerade gerade Elementnummer besitzen.

*Upsala, Universitetslaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1928.

---



## Über die Erniedrigung des Dampfdruckes von flüssigem Argon durch aktive Stoffe.

VON GUSTAV F. HÜTTIG UND ROBERT JUZA.

Mit 3 Figuren im Text.

1. Problemstellung.<sup>1)</sup> Nachfolgend werden die Ergebnisse einiger Versuche mitgeteilt, die einerseits einen Beitrag zur Frage nach der Fähigkeit des Argons, chemische Verbindungen einzugehen, bringen sollen<sup>2)</sup> und andererseits bestrebt sind, eine Charakteristik der Art und des Grades „der Aktivität“ von verschiedenen Stoffen zu gewinnen bei möglicher Unabhängigkeit von der individuellen, rein chemischen Beschaffenheit des betreffenden Stoffes.

2. Die Präparate: Um einen orientierenden Überblick über die Erscheinungstypen zu erhalten, war es notwendig, untereinander chemisch recht verschiedenartige Stoffe zur Untersuchung heranzuziehen. Zur Festlegung der Identität der untersuchten Stoffe seien die nachfolgenden Angaben bzw. Herstellungsvorschriften mitgeteilt:

A. Aktive Kohle. „Hochaktive vegetabilische Gas-Absorptionskohle“ der chemischen Fabrik RADEMACHER, Prag-Karolinen-

<sup>1)</sup> Sämtliche einschlägigen Handbücher haben in den letzten Jahren die Edelgase behandelt (ABEGG 1928; GMELIN, 8. Aufl., 1926; OSTWALD-DRUCKER 1914). Es erübrigt sich daher an dieser Stelle die Wiedergabe eines Literaturverzeichnisses. Eine neueste Veröffentlichung von F. SIMON und Mitarbeiter [Z. phys. Chem. **132** (1928), 456] berührt sich vielfach mit unserer Fragestellung.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu G. F. HÜTTIG, Hochschulwissen 1927, Heft 5, 6, 7; Verlag E. Strache, Warnsdorf i. Böhmen. Hierin werden die Anschauungen vertreten, daß streng stöchiometrisch konstituierte Verbindungen einerseits und ideale Lösungen andererseits lediglich die beiden fiktiven extremen Grenzfälle bedeuten, während die realen, aus zwei oder mehreren Komponenten zusammengesetzten homogenen Phasen Resultierende dieser beiden widerstreitenden Prinzipien darstellen. Auch die sogenannten Adsorptions-, Adhäsions- und ähnliche Verbindungen fügen sich in einem solchen, entsprechend erweiterten Rahmen. Die chemischen, auf eine streng stöchiometrisch-gittermäßige Anordnung hinzielenden Kräfte müssen also stets auf die Gestalt des Zustandsdiagrammes mitbestimmend sein und bei hinreichend großen Effekten sich auch daselbst nachweisen lassen. Vgl. auch Kolloid-Z. **35** (1924), 337.

thal. Dieses Präparat wurde zunächst an der Luft bei 90° bis zur Gewichtskonstanz und dann in der Apparatur selbst, unmittelbar vor der Kondensation des Argons, im Vakuum einer Quecksilberstrahlpumpe auf 60—70° erhitzt.

B. Antimontrioxydhydrat, hergestellt nach einer Vorschrift von A. SIMON.<sup>1)</sup> Das Präparat ist ein weißes Pulver und enthält in unserem Falle noch 11,23% H<sub>2</sub>O und 3,98% Brechweinstein.

C. Aktive Kieselsäure, hergestellt nach der Vorschrift von O. RUFF und P. MAUTNER.<sup>2)</sup> Das Präparat enthält 3,98% H<sub>2</sub>O.

D. Zinndioxydhydrate. Die beiden nachfolgenden, als 0°-Zinnsäure und 50°-Zinnsäure bezeichneten Präparate wurden nach W. MECKLENBURG<sup>3)</sup> dargestellt, jedoch wurde dieses Präparat nicht durch Hydrolyse von der Schwefelsäure befreit, sondern durch Filtration und Auswaschen auf dem ZSIGMONDY'schen Membranfilter in der Dauer von etwa 15 Stunden.

a) 0°-Zinnsäure: Das weiße, lufttrockene Präparat enthält 19,38% H<sub>2</sub>O und wurde vor dem Versuch gepulvert.

b) 50°-Zinnsäure: Der Wassergehalt dieses Präparates betrug 17,25%.

c) Zinnstein: Ein gut ausgebildeter Kassiteritkristall wurde fein zermahlen und das gesamte Pulver zum Versuch verwendet.

E. Kolloides Nickelsulfid, hergestellt nach den Angaben von A. MÜLLER.<sup>4)</sup> Das Präparat wurde lufttrocken verwendet.

F. Aktives Calcium.<sup>5)</sup> In das Gefäß, in dem die Einwirkung des flüssigen Argons auf die zu untersuchenden Stoffe stattfindet, wurde ein Stück reinen metallischen Calciums eingewogen und vor dem eigentlichen Versuche darüber bei etwa —80° so viel trockenes Ammoniak kondensiert, daß sich das gesamte Calcium darin auflöste. Hierauf ließ man bei Zimmertemperatur das Ammoniak wieder abdunsten. Um die letzten Reste Ammoniak zu entfernen, mußte während etwa einer Stunde die Vakuumpumpe angeschlossen werden. Das auf diese Weise aktivierte Calcium ist bekanntlich so reaktiv, daß es sich mit Wasser oder Luft explosionsartig umsetzt. Es muß

<sup>1)</sup> A. SIMON, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 101.

<sup>2)</sup> O. RUFF und P. MAUTNER, Z. angew. Chem. 40 (1927), 428.

<sup>3)</sup> W. MECKLENBURG, Z. anorg. Chem. 74 (1912), 207; vgl. auch A. GUTBIER, G. F. HÜTTIG und H. DÖBLING, Ber. 59 (1926), 1232.

<sup>4)</sup> A. MÜLLER, Chem.-Ztg. 28 (1904), 357.

<sup>5)</sup> Vgl. W. BILTZ und G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 241.



daher peinlich darauf geachtet werden, daß dieses Präparat vor dem eigentlichen Versuche mit keinerlei Gasen in Berührung kommt.

3. Die Versuchsanordnung:<sup>1)</sup> Die Versuche wurden so durchgeführt, daß über eine bekannte Menge des aktiven Stoffes bei tiefen Temperaturen flüssiges Argon in bekannten Mengen kondensiert wurde und dann das Argon in Portionen von gleichfalls bekannter Menge, bei stets konstant gehaltener Temperatur entfernt (oder neues Argon zugesetzt) wurde, wobei nach jeder Entnahme (oder Zugabe) der Dampfdruck des im Bodenkörper vorhandenen Argons bestimmt wurde. Diese Druckwerte geben in ihrer Abhängigkeit von der jeweils in dem Bodenkörper noch vorhandenen Argonmenge einen charakteristischen Verlauf, der ein Bild von der Art der Einwirkung des Argons auf den aktiven Stoff darstellt.

Die Einzelheiten der Versuchsanordnungen,<sup>2)</sup> die auf diesem Prinzip fußen, sind schon mehrfach beschrieben worden.<sup>1, 2)</sup> Insbesondere kam es hier darauf an, die Apparatur so zu gestalten, daß sie auch für Innendrucke bis zu 2 Atm. verläßlich dichtete. Das Roh-Argon ist uns in Stahlgefäßen von der LINDE-Gesellschaft, Höllriegelskreuth, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden. Beschreibungen über das von uns verwendete Reinigungsverfahren finden sich gleichfalls bereits in der Literatur vor.<sup>3)</sup> Das Reinigungsverfahren wurde so lange vervollständigt, bis eine Fortsetzung der Reinigung zu keinerlei nachweisbaren Änderungen im Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur führte.

Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Argon-Dampfdruckthermometers. Völlig symmetrisch zu dem Gefäß, in dem sich die aktive Substanz mit dem darüber kondensierten Argon befindet, tauchte in den gleichen Raum ein gleichgeformtes Gefäß (mit anschließendem Manometer), in dem nur reines, flüssiges Argon kondensiert wurde. Die Differenz der Druckablesung an dem Manometer des Thermometers und dem des Tensimeters ergab direkt die gesuchte jeweilige Dampfdruckerniedrigung. Ferner konnte aus dem Dampfdruck des reinen flüssigen Argons auf Grund der von F. BORN<sup>4)</sup> interpolierten Dampfdruckmessungen von CROMMELIN die Temperatur des Reaktionsraumes festgestellt werden. Die so ermittelten Absolutwerte der Temperaturen dürften keinesfalls mit einem größeren Fehler als  $\pm 0,1^\circ$  behaftet sein, während sich Unterschiede in der Temperatur von  $0,003^\circ$  bei unserer Versuchsanordnung noch schätzen ließen.

4. Ein Kryostat für Temperaturen innerhalb des Intervalles  $83,9^\circ$  (abs.) bis  $87,5^\circ$  (abs.): Die konstante Versuchstemperatur durfte nicht tiefer als der Erstarrungspunkt des Argons [ $83,9^\circ$  (abs.)] und aus experimental-technischen Gründen nicht wesent-

<sup>1)</sup> Bezüglich aller Einzelheiten muß auf den II. Teil der Dissertation von ROBERT JUZA (Prag 1928): I. Teil: „Über den pneumatolytischen Transport des Goldes durch Chlor“; II. Teil: „Über die Erniedrigung der Tension flüssigen Argons durch aktive Stoffe“ hingewiesen werden.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 161.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. H. MOISSAN, Compt. rend. 137 (1903), 600.

<sup>4)</sup> F. BORN, Ann. Phys. [4] 69 (1923), 490.

lich höher als  $87,5^{\circ}$  (abs.) liegen, bei welcher Temperatur das reine flüssige Argon den Dampfdruck von 1 Atm. erreicht. Demnach scheidet sowohl reiner flüssiger Sauerstoff als auch reiner flüssiger Stickstoff als temperaturkonstante Kühlmittel aus. Eine unmittelbare Verwendung von flüssiger Luft kam wegen der stetigen Änderung der Temperatur derselben gleichfalls nicht in Betracht.

Es wurde deshalb eine Anordnung verwendet<sup>1)</sup>, die es ermöglicht den Dampfdruck über flüssiger Luft so zu regulieren, daß die Zimmertemperatur konstant bleibt (vgl. Fig. 1).

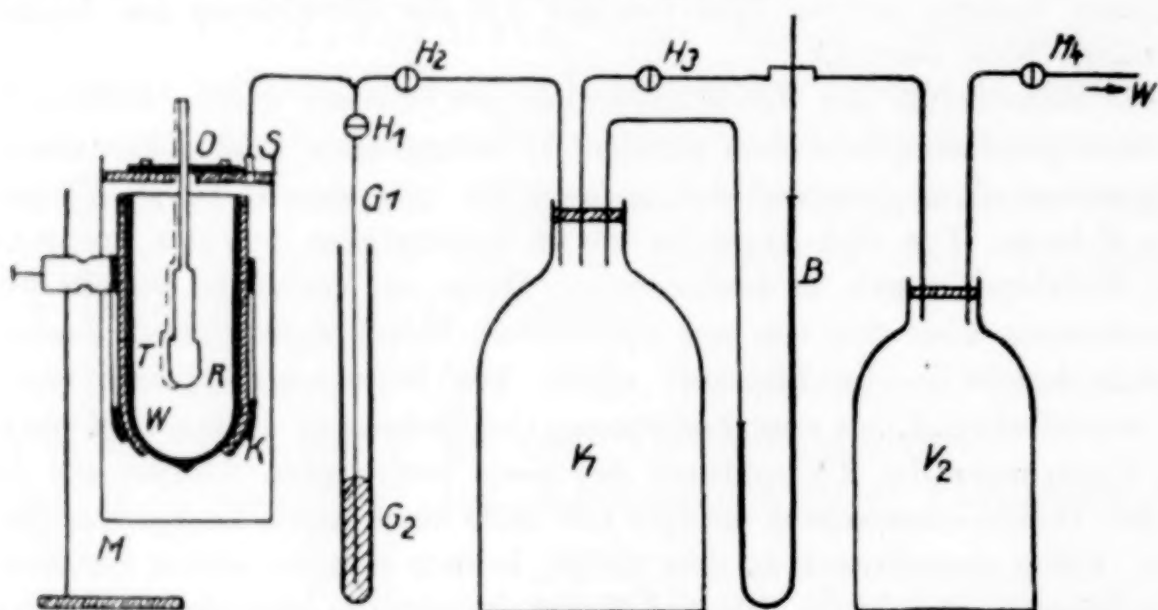


Fig. 1.

Das WEINHOLD'sche Gefäß *W*, welches  $1\frac{1}{4}$  Liter flüssiger Luft faßte, lagerte in einem mit starkem Filz ausgekleideten Metallkorbe *K*. Diese ganze Anordnung war umgeben von einem luftdichten zylindrischen Gefäß *M* aus Messing. Der obere Abschluß des Messinggefäßes bestand aus einem doppelten Messingdeckel mit Filzeinlage. In der Mitte des Deckels befand sich eine ovale Öffnung *O* und eine seitlich angebrachte Öffnung mit Stutzen *S*. Durch die Öffnung *O* gingen die beiden Glasrohre hindurch, die an ihren unteren Enden zu dem in die flüssige Luft eintauchenden Reaktionsraum *R*, bzw. zu dem der Temperaturmessung (vgl. Abschnitt 3) dienenden Raum *T* ausgestaltet waren. War diese Anordnung so weit aufgestellt, so wurde die ovale Öffnung verschlossen durch Anschrauben eines in der Längsachse geteilten Deckels, der nur zwei kleine, für die herausragenden Glasröhren bestimmte Öffnungen trug. Um hier eine vollständige Abdichtung zu erhalten, wurde ein Harz-Kolophonium-Kitt von bestimmter Konsistenz verwendet, der sich unter einer großen Zahl der gebräuchlichen Dichtungsmittel hier als einzig brauchbar erwies. An die Öffnung *S* wurde ein Vakuumschlauch befestigt, der über den Hahn *H*<sub>1</sub> zu einem langen, vertikal angeordneten Glasrohr *G*<sub>1</sub> führte. Dieses tauchte in ein ebenso langes, aber etwas breiteres, unten verschlossenes und mit Quecksilber gefülltes Glasrohr *G*<sub>2</sub> ein. Hier erfolgte die Einregelung der Temperatur, indem durch ein Heben oder Senken des Rohres *G*<sub>2</sub> der jeweils gewünschte Verdampfungsdruck und

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu A. SIMON, Ber. 60 (1927), 568.



damit auch die gewünschte Verdampfungstemperatur der flüssigen Luft hergestellt werden konnte. Diese Anordnung war stets brauchbar, wenn es sich um die Einstellung von Verdampfungsdrücken handelte, die größer als der im Zimmer herrschende Barometerstand waren. War es notwendig, einen kleineren Druck über der flüssigen Luft zu halten, so wurde der Hahn  $H_1$  geschlossen und bei  $W'$  eine Wasserstrahlpumpe angesetzt, welche die verdunstende Luft durch die Hähne  $H_2$ ,  $H_3$  und  $H_4$ , bzw. durch die beiden dazwischen liegenden Puffergefäße  $V_1$  und  $V_2$  entfernte; durch Regulierung der Stellung dieser drei Hähne gelang es leicht, eine konstante Siedetemperatur der flüssigen Luft einzuhalten. Der in dieser Anordnung erzeugte Druck wurde an dem Barometer  $B$  abgelesen.

5. Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

„Aktive Kohle“ (Präparat A) 1. Versuchsreihe:											
$N =$	0,018	0,055	0,121	0,177	0,221	0,259	0,272	0,274	0,279		
$p[\text{beob.}]$ für $T = 86,23^\circ = 0$	0,2	10	42	109	256	482	579	673			
$Q_0 =$	2943	2274	2029	1865	1719	1610	1579	1549			
$p[\text{ber.}]$ für $T = 84,97^\circ = 0$	0,2	8	34	90	213	405	489	582			
„Aktive Kohle“ (Präparat A) 2. Versuchsreihe:											
$N =$	0,225	0,282	0,287	0,277	0,270	0,252	0,239	0,191	0,135	0,072	
$p[\text{beob.}]$ für $T = 106^\circ =$	643	656	581	445	240	170	77	15	0,5		
$T =$	85,09	85,91	86,14	86,18	86,35	85,97	86,10	86,46	86,72	86,92	
$Q_0 =$	1841	1551	1551	1572	1621	1720	1781	1924	2212	2685	
$p[\text{ber.}]$ für $T = 86,23^\circ =$	123	668	673	588	442	248	171	75	14	0,5	
„Antimontrioxydhydrat“ (Präparat B).											
$N =$	0,046	0,058	0,075	0,110	0,166	0,248	0,540	1,316	2,484		
$p[\text{beob.}]$ für $T = 84,97^\circ =$	71	169	299	438	511	550	563	572	582		
„Aktive Kieselsäure“ (Präparat C) 1. Versuchsreihe:											
$N =$	0,238	0,378	0,700	1,668	1,568	1,496	1,369	1,226	1,066	0,802	1,409
$p[\text{beob.}]$ für $T = 84,18^\circ =$	196	329	397	533	505	452	428	412	405	390	462
$Q_0 =$	1716	1629	1598	1548	1558	1577	1587	1592	1594	1600	1573
$p[\text{ber.}]$ für $T = 84,97^\circ =$	216	361	437	583	551	494	469	451	445	428	505
$r \cdot 10^7 =$	(1,58)	(3,27)	5,33	(68,7)	(27,6)	9,53	7,18	6,01	5,74	5,02	(11,0)
„Aktive Kieselsäure“ (Präparat C) 2. Versuchsreihe.											
$N =$	0,066	0,132	0,199	0,235	0,294	0,430	0,639	1,452	1,720	1,312	1,705
$p[\text{beob.}]$ für $T = 87,57^\circ =$	11	77	213	291	406	522	597	691	775	656	768
$Q_0 =$	2285	1950	1773	1719	1661	1617	1594	1569	1549	1578	1550
$p[\text{ber.}]$ für $T = 84,97^\circ =$	7	54	155	212	300	388	446	518	583	492	579
„0 <sup>0</sup> -Zinnsäure“ (Präparat D a).											
$N =$	0	0	0	0,009	0,044	0,195	0,516	1,643			
$p[\text{beob.}]$ für $T = 84,82^\circ =$	65	159	289	449	531	570	573	576			
$Q_0 =$				1590	1563	1550	1549	1548			
$p[\text{ber.}]$ für $T = 84,97^\circ =$				456	538	578	583	585			

50<sup>0</sup>-Zinnsäure (Präparat D b):

$N =$	0,041	0,074	0,114	0,154	0,183	0,225	0,257	0,362
$p$ [beob.] für $T = 86,66^{\circ} =$	29	110	248	425	556	653	692	703
$Q_0 =$	2069	1867	1729	1636	1590	1562	1552	1549
$p$ [ber.] für $T = 84,97^{\circ} =$	23	88	201	348	458	540	572	582

Das „aktive Calcium“ (Präp. F), das Nickelsulfid (Präp. E) und der gepulverte Zinnstein (Präp. D c) haben überhaupt nicht erniedrigend auf den Dampfdruck des flüssigen Argons gewirkt, so daß sich die Mitteilung weiterer experimenteller Daten erübrigt.

In den obigen Tabellen bedeutet  $N =$  Anzahl Grammatome Argon, die auf je 1 Grammolekül des zu untersuchenden festen Stoffes jeweils in dem Kondensat enthalten waren.  $p =$  der Sättigungsdruck in mm Hg bei der angegebenen Temperatur  $= T$  in absoluter Zählung. Aus den zusammengehörigen Wertpaaren  $p$  [beobachtet] und  $T$  sind aus der Gleichung

$$\lg p = \frac{Q_0}{4,571 T} + 1,75 \lg T - \frac{0,030795}{4,571} \cdot T + 1,07^1)$$

die für  $Q_0$  angegebenen Werte berechnet. Umgekehrt sind dann aus diesen  $Q_0$ -Werten unter Zuhilfenahme derselben Gleichung die Werte von  $p$  [berechnet] für die zu einem allgemeinen Vergleich gewählte Temperatur  $T = 84,97$  erhalten worden. Daß eine solche Umrechnung mit weitgehender Näherung richtig sein muß, läßt sich aus theoretischen Überlegungen folgern. Im übrigen sind die so erhaltenen Umrechnungswerte auch in mehreren Fällen geprüft und richtig befunden worden, so daß sie auch den Charakter direkt experimentell bestimmter Werte besitzen. Mit Rücksicht auf die Untersuchung von J. ANDERSON<sup>2)</sup> über die Kieselsäuregele, die eine wesentliche Grundlage der Capillaritätstheorie der Kolloide bildet, ist auf Grund der von R. ZSIGMONDY<sup>3)</sup> mitgeteilten Formel der Radius der Capillaren  $= r$  (cm) bei der ersten, die aktive Kieselsäure betreffende Versuchsreihe gerechnet und in die Tabelle aufgenommen worden. Über die verwendeten Zahlenwerte möge das Beispiel der Berechnung des Capillarhalbdurchmessers des 8. Versuches dieser Reihe dienen. Zugrunde gelegt sind also die Werte  $T = 84,18$  und  $p = 412$ . Bedient man sich

<sup>1)</sup> F. BORN, Ann. Phys. 69 (1923), 490.

<sup>2)</sup> J. ANDERSON, Z. phys. Chem. 88 (1914), 191.

<sup>3)</sup> R. ZSIGMONDY, „Kolloidchemie“, 4. Aufl., S. 229. (Verlag Spamer, Leipzig 1922.)



der ZSIGMONDY'schen Bezeichnungsweise<sup>1)</sup>, so wurde  $s_0 = 0,006$ ,  $\sigma = 1,442$ ,  $p = 41,2 \cdot 13,596 \cdot 981,4$ ,  $p_0 = 53,4 \cdot 13,596 \cdot 981,4$ , und die Oberflächenspannung der reinen Flüssigkeit in Dyn/cm<sup>2</sup> = 13,35 gesetzt, woraus sich  $r = 6,01 \cdot 10^{-7}$  cm ergibt. Für die in dem Hysteresisgebiet liegenden Punkte ergab diese Rechnung Capillarradien, die zwischen den Werten  $5,0 \cdot 10^{-7}$  cm und  $9,5 \cdot 10^{-7}$  cm liegen.

Innerhalb der einzelnen Versuchsreihen sind (von links nach rechts gelesen) die Werte stets in der chronologischen Reihenfolge angegeben, in welcher sie erhalten wurden. Demnach ist die „Einstellung von oben“ also durch Kondensation des Argons dann erfolgt, wenn der vorangehende, links stehende Wert von  $N$  niedriger ist, hingegen erfolgte die „Einstellung von unten“, also eine Druckeinstellung, die durch Verdunsten des Argons zustande kam, wenn das Gegenteil zutrifft.

Alle hier angegebenen Gleichgewichte waren durchschnittlich in 40 Minuten eingestellt. Die Konstanz des Druckes wurde mindestens in den nachfolgenden 20 Minuten nachgeprüft. Sämtliche erhaltenen Werte sind vollkommen reproduzierbar und weder abhängig von der Art der Messungen, die vorausgegangen sind, noch von dem Umstand, ob sich der Druck von oben oder unten eingestellt hat. Sie besitzen also das schärfste experimentelle Merkmal eines Gleichgewichtes mit den vorhandenen Bodenkörpern. Lediglich bei den aktiven Kieselsäuren gaben die Druckeinstellungen von oben im Bereiche  $N = 0,38$  bis  $N = 1,6$  etwas höhere Werte als die Druckeinstellungen von unten; alle diese Messungen sind aber auch hier völlig reproduzierbar.

6. Die Umrechnung sämtlicher gemessener Dampfdrucke auf die Temperatur = 84,97° (abs.) ist zum Zwecke unmittelbarer Vergleichsmöglichkeiten durchgeführt worden. Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse ist durch die nachfolgende Figur 2 wiedergegeben. Auf der Abszissenachse ist  $N$ , auf der Ordinatenachse ist  $p_{\text{ber.}}$  für  $T = 84,97$  aufgetragen. Einen Ausschnitt aus dieser Darstellung mit einer etwas länger gewählten Einheit für die Abszissenachse gibt Figur 3.

7. Diskussion der Ergebnisse. Die Ergebnisse der mit aktivem Calcium angestellten Versuche sprechen neuerdings<sup>2)</sup> dafür,

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote 3 auf S. 318.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu die im gleichen Sinne liegenden theoretischen Überlegungen von KOSSEL, Ann. d. Phys. 49 [4] (1916), 354, und von v. ANTROPOFF, Z. angew. Chem. 37 (1924), 217.

daß die Aussicht gering ist, auch nur Anzeichen einer negativen Valenzbetätigung des Argons festzustellen. Ferner ermuntern

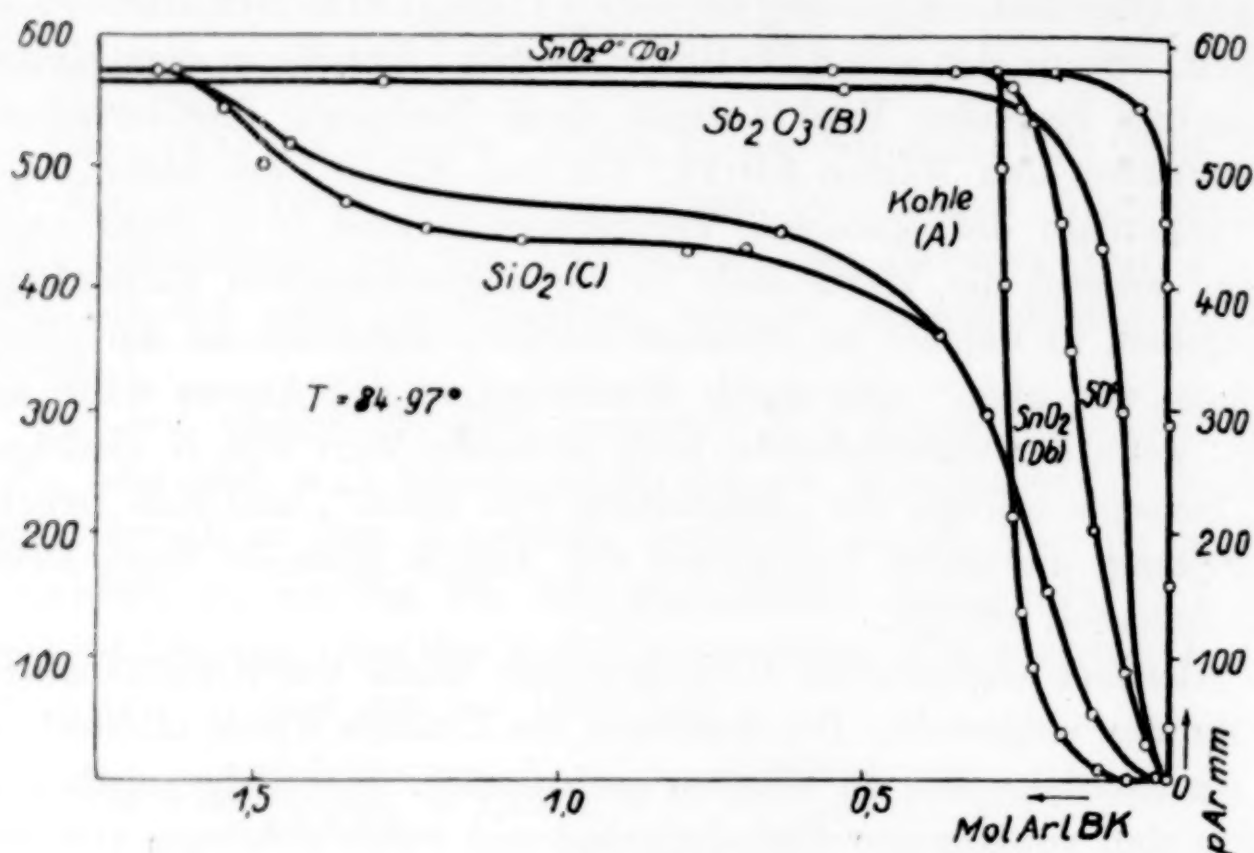


Fig. 2.

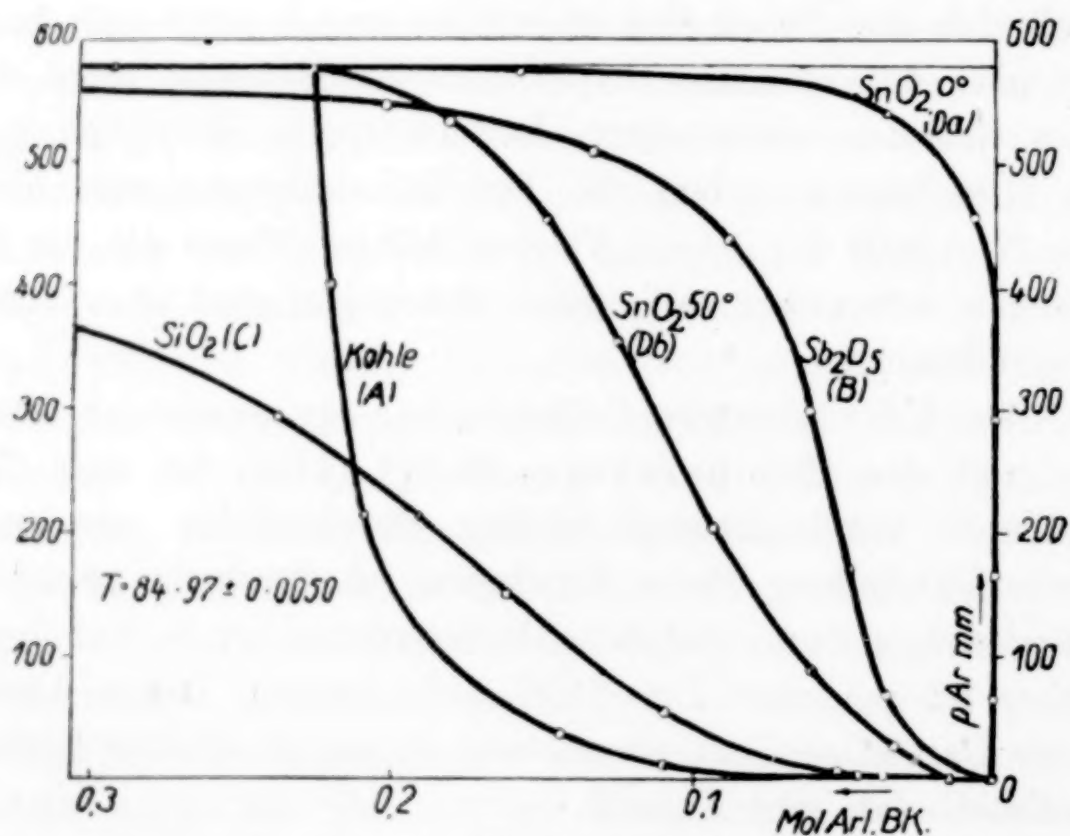


Fig. 3.

unsere Versuche einstweilen auch nicht, nach Anlagerungen von Argon an aktiven Salzen zu suchen.

Die Versuche, welche die ausgeprägtesten Effekte einer Einwirkung des Argons zeigten, waren mit aktiver Kohle (also vor-



wiegend einem aktiven Nichtmetall), ferner mit aktiven Oxyden ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) durchgeführt worden. Von diesen letzteren zeigt  $\text{SiO}_2$  gegenüber den beiden anderen die weitaus größten Effekte und man wird sich in diesem Zusammenhange die Tatsache vor Augen halten, daß es darüber hinausgehend bei dem Oxyd  $\text{H}_2\text{O}$  gelungen ist, stabile stöchiometrisch konstituierte Verbindungen des Argons herzustellen.<sup>1)</sup>

Wie man auch immer die Vereinigungskräfte des Argons, die zu der beobachteten Dampfdruckerniedrigung führen, benennen mag, so muß als sicher angenommen werden, daß es sich hier nirgends um stabile Anordnungen handelt. Die aktiven Stoffe, die lediglich diese Effekte zeigen (vgl. das Ausbleiben einer Dampfdruckerniedrigung beim Kassiterit), werden mit der Zeit altern, d. h. in den kristallisierten Zustand, ohne Einbeziehung des Argons in das Kristallgitter, übergehen und die Dampfdruckerniedrigung wird — wenn auch wahrscheinlich nicht in einer der Laboratoriumsbeobachtung zugänglichen Zeit — verschwinden.

Sehr auffallend ist die weitgehende Übereinstimmung der Erscheinungen des Systems aktives  $\text{SiO}_2$ /Argon mit den von ANDERSON untersuchten Systemen  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{SiO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ . Abgesehen von der durchaus gleichartigen Hysteresiserscheinung stimmen auch die aus unseren Daten berechneten Capillarradien in der Größenordnung mit den von ANDERSON aus seinen Beobachtungen errechneten Werten überein. Es ist daher das Nächstliegendste, alle diese Systeme unter den gleichen Erscheinungstypus einzureihen. Ob man allerdings mit der diese Gebiete beherrschenden Capillari-tätsvorstellung auch noch das Auslangen findet, wenn der errechnete Durchmesser bei den letzten, am festesten gebundenen Anteilen unter einen Wert von  $10^{-7}$  cm sinkt und ob nicht etwa osmotische, chemische und andere Vorstellungen dann ergänzend eingreifen müssen, soll dahingestellt bleiben.

Ob bei den Systemen aktives  $\text{SnO}_2$ /Argon,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ /Argon und aktive Kohle/Argon gegenüber dem System  $\text{SiO}_2$ /Argon nur graduelle Unterschiede bestehen, ist schwer entscheidbar. Aber zumindest bei dem System aktive Kohle/Argon wird man die Ursachen der Dampfdruckerniedrigung kaum als wesensgleich denen bei dem System aktives  $\text{SiO}_2$ /Argon annehmen können. Man wird hier in Überein-

<sup>1)</sup> Vgl. die diesbezügliche Literaturzusammenstellung in GMELIN's Handbuch, 8. Aufl., Bd. „Edelgase“, S. 224.

stimmung mit dem Vorstellungskreis von O. RUFF<sup>1)</sup> die Ursachen dieser Effekte bei den nicht völlig geordneten, somit gegenseitig nicht vollständig abgesättigten und zu einer chemischen Valenzbetätigung nach außen befähigten Kohlenstoffatomen zu suchen haben.

Auffallend sind die stärkeren Effekte bei der 50°-Zinnsäure im Vergleich zu der 0°-Zinnsäure, da doch die letztere die größere Aktivität besitzt. Vielleicht ist diese Erscheinung auf den geringeren Wassergehalt unserer hier verwendeten 50°-Zinnsäure zurückzuführen.

Diese Arbeit ist mit Unterstützung der VAN'T HOFF-Stiftung in Amsterdam ausgeführt worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

---

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. O. RUFF und P. MAUTNER, Kolloidchem. Beih. **26**, 312.

**Prag**, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1928.



## Über den Einfluß konzentrierter Elektrolyte auf den Ablauf chemischer Prozesse.

### Versuche mit Kaliumpermanganat.

Von M. BOBTELSKY und D. KAPLAN.

Mit 2 Diagrammen im Text.

#### 1. Allgemeines.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup>, die die Entfärbungsgeschwindigkeit von Kaliumpermanganat zum Gegenstand hatte, haben wir diese Entfärbungsgeschwindigkeit nach einer dort angeführten Methode bei gleichbleibender Kaliumpermanganat-Oxalsäurekonzentration in Abhängigkeit von Lösungsgenossen studiert. Im Wesen des  $\text{KMnO}_4$ -Entfärbungsprozesses liegt es, daß wir nicht in säurefreier Lösung arbeiten konnten. Wir messen also bei allen unseren Versuchen einen Effekt, bei dem eine, allerdings für die betreffende Temperatur konstant gehaltene Komponente von der angewandten Säure herrührt. Wir beschränken uns in dieser Mitteilung nur auf die Behandlung der in der früheren Arbeit angeschnittenen Frage, der Wirkung von Neutralsalzen auf die Entfärbungsgeschwindigkeit von  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung.

Es sind mehr als 50 Jahre her, seitdem das Problem der Neutralsalzwirkung angeschnitten wurde, doch ist es bis jetzt nicht zu einer vollständigen Klärung der Mannigfaltigkeit der spezifischen Wirkung dieser Salzzusätze gekommen. Die Salzzusätze, die bis zur Sättigungskonzentration sich erstrecken, bewirken durch ihre Gegenwart keine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts und üben keinen Effekt aus, der mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes erklärt werden kann. Ihre Wirkung auf die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit eines in ihrer Gegenwart verlaufenden chemischen Prozesses hängt zum Teil von ihrer Konzentration in Lösung, zum Teil von ihrer spezifischen Natur ab. Diese Wirkung äußert sich auf die mannigfaltigste Weise. In Gegenwart von Säuren äußert sie sich derart, als ob durch ihre Gegenwart die H-Ionenkonzentration der

<sup>1)</sup> M. BOBTELSKY u. D. KAPLAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 196.

Säure eine Steigerung erfährt oder, anders ausgedrückt, die H-Ionen „aktiviert“ werden. Die Neutralsalze beschleunigen oder verzögern auch manchmal einen in ihrer Gegenwart ablaufenden chemischen Prozeß, Reduktions- und Oxydationswirkungen werden durch ihre Gegenwart verstärkt oder geschwächt. Dabei aber haben wir in den meisten Fällen kein auf Grund unserer bisherigen Vorstellungen einheitliches physikalisches oder chemisches Bild von diesen mannigfaltigen Beeinflussungen. Trotz mehreren in der letzten Zeit durchgeführten Versuchen können wir noch immer nicht das durch „Neutralsalze“ abgegrenzte Gebiet von einem Standpunkt aus behandeln, und so stehen die „elektrochemischen“ Erscheinungen getrennt von den „chemischen“ und diese beiden wiederum abgesondert von den „optischen“ Erscheinungen da.

Was den Einfluß von Ionen in Abhängigkeit von ihrer Wertigkeit betrifft, so sind die Ergebnisse verschieden. Die einen finden bei typischen Ionenreaktionen<sup>1)</sup> gar keinen spezifischen Unterschied zwischen den ein- und zweiwertigen Ionen in ihrer Wirkung als Neutralionen. Auch beim Studium der Aktivierung von H-Ionen durch Neutralsalze konnte festgestellt werden, daß alle Sulfate, unabhängig z. B. ob  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$  oder  $\text{ZnSO}_4$ , verzögernd wirken.<sup>2)</sup> Andererseits konnte beim Studium der Auflösungsgeschwindigkeit von Cr in Abhängigkeit von zugesetztem Neutralsalz festgestellt werden, daß die Neutralsalzbbeeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit ganz verschieden die K-Werte beeinflußt, je nachdem ob  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  oder  $\text{CoCl}_2$  verwendet wird. Es konnte auch festgestellt werden, daß der Einfluß der Neutralsalze in keinem bestimmten Zusammenhang mit den Ionenvolumina der Neutralsalze steht.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode<sup>3)</sup> in einer 0,5 n-HBr-Lösung wurde z. B. gefunden, daß die Alkalichloride das Potential der Wasserstoffelektrode erhöhen und daß diese Erhöhung mit der Konzentration der Neutralsalze wächst. Der Einfluß der Salze wächst mit ihrer Löslichkeit, Hygroskopizität, Fähigkeit Kristallhydrate zu bilden und Verringerung des Atomvolumens.

Weitergehende Übereinstimmung herrscht über die Anionenwirkung. Diese abgestufte Anionenwirkung, die mit  $\text{Cl}'$  beginnt und

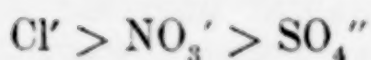
<sup>1)</sup> KISS u. BRUCKNER, Z. phys. Chem. 128 (1927), 71.

<sup>2)</sup> KISS u. LEDERER, Z. phys. Chem. 129 (1927), 189.

<sup>3)</sup> J. PCZEBOROWSKI u. M. FLEISSNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 364



mit  $\text{SO}_4^{--}$  endet, scheint von allgemeiner Gültigkeit zu sein. Wir hätten



unabhängig davon, ob die gemessene Reaktion von homogener oder heterogener Natur ist. Im Gegensatz dazu scheint der letzte Faktor bei der Messung der Kationenbeeinflussung von gewisser Bedeutung zu sein.

## 2. Methodisches.

Die meisten in dieser Arbeit erwähnten Präparate sind „chemisch fein“ oder „zur Analyse“ (meistens Kahlbaumpräparate). Es konnten nur solche Elektrolyte bei der Untersuchung auf ihre Salzwirkung Verwendung finden, die hier an Ort und Stelle vorrätig waren. Die Salze des Rubidiums und Cäsiums waren daher von vornherein ausgeschlossen. Auch mußten viele Salze als Sulfate verwendet werden, dort wo die Untersuchung der betreffenden Chloride oder Nitrate von besonderem Interesse gewesen wäre und umgekehrt. Bromide, Jodide, Rhodanide, Sulfite, Thiosulfate sowie Nitrite kommen für uns als Neutralsalze nicht in Frage, um so mehr, da sie durch ihre große beschleunigende Kraft, die sie auf die Entfärbungsgeschwindigkeit von Permanganat ausüben, schon aus rein praktischen Gründen nicht mehr zu dieser Arbeit gehören. Über ihre Wirkung war in unserer früheren Arbeit<sup>1)</sup> die Rede.

Die Untersuchungen erstrecken sich auf folgende Salze:

Chloride:  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$ .

Nitrate:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Sulfate:  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ .

Außerdem:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NaCN}$ .

Das untersuchte Konzentrationsgebiet umfaßt allgemein 0,0 bis 4,0 Endnormalität der Lösung.

Die Arbeitsweise war die folgende: 15 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, die in bezug auf Oxalsäure  $\frac{1}{5}$ -n., in bezug auf Schwefeln/1 war, wurden in ein Becherglas gebracht, das in einem Glas-thermostaten (Genauigkeit =  $\pm 0,1^\circ$ ) eingebaut war, und mit Glasrührer gerührt. Zu diesen 15 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung wurden 15 cm<sup>3</sup> der betreffenden Salzlösung von bestimmter Normalität unter fortgesetztem Rühren hinzugefügt. Wenn wir also von den ein-

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 196.

tretenden Volumabweichungen absehen, so hätten wir eine Endlösung, in der die Normalität ungefähr der Hälfte der ursprünglichen gleich ist. Nach 15 Minuten Rühren wird zu dieser Lösung aus einem zweiten Gefäß, das sich im gleichen Thermostaten befindet, und in dem eine kalibrierte 1 cm<sup>3</sup>-Meßpipette enthalten ist, 1/2 cm<sup>3</sup> 0,01 n-KMnO<sub>4</sub>-Lösung unter beständigem Weiterrühren hineinfließen gelassen, mit Stoppuhr die Zeit in Sekunden abgelesen, die notwendig ist, um die erhaltene Lösung vollständig zu entfärben. Die Zahl in Sekunden, die sich ergibt, wenn wir an Stelle von 15 cm<sup>3</sup> Salzlösung 15 cm<sup>3</sup> reines Wasser hinzufügen, wird als blinde Zahl für die betreffende Temperatur betrachtet.

Die Zusammensetzung der H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung blieb bei allen Versuchen und Temperaturen immer dieselbe. Entfärbungszeiten, die kleiner als 60'' sind, wurden von uns als ungenau angesehen und werden bei den zu machenden Schlüssen nicht berücksichtigt.

Da die Zusammensetzung der Lösung unverändert blieb, so sind auch die 3 blinden Zahlen, erhalten mit reinem Wasser an Stelle von Salzlösung, bei 5°, 15° und 25° miteinander vergleichbar. Wir haben bei 5° eine Entfärbungsdauer — 1700—1730''; bei 15° etwa 690'' und bei 25° etwa 270''.

Bei der Untersuchung der Beeinflussung, die die früher erwähnten Elektrolyte in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration ausüben, stießen wir auf einige Schwierigkeiten. Beim Studium der Beeinflussung der Erdalkalichloride in salzsaurer Lösung erwies es sich, daß auch in der angewandten Lösung das Calciumoxalat nur verhältnismäßig wenig löslich ist. Wir mußten uns dabei mit der Untersuchung verdünnter CaCl<sub>2</sub>-Lösungen begnügen. Das Studium der Beeinflussung verdünnter Zinklösungen stößt infolge einer Zinkoxalatabscheidung selbst in stark schwefelsaurer Lösung auf Schwierigkeit, und nur bei Zinksalzlösungen, die in einer Normalität größer als 1 verwendet wurden, haben wir klare Lösungen erhalten. Ein Vergleich mit den übrigen Neutralionen ist hier nicht ohne weiteres möglich, da hier sicher die einfache Neutralsalzwirkung durch die auftretende Komplexbildung stark beeinflußt wird. Noch schwieriger liegen die Verhältnisse beim CdSO<sub>4</sub>.

### 3. Einfluß der Chloride.

Von den Chloriden wurden das NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> und AlCl<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-saurer Lösung, die Chloride der Erdalkalimetalle dagegen in einer salzsauren Lösung untersucht. Die Tabellen 1—2



zeigen die Zusammensetzung der einzelnen Versuche sowie die erhaltenen Entfärbungszeiten in Sekunden. Da für uns das Maßgebende nicht die absoluten Entfärbungszeiten, die mit den einzelnen Zusätzen erhalten werden, sondern das Verhältnis der Beschleunigung oder Verzögerung zum blinden Versuch ist, so haben wir den Begriff: „Beschleunigungs-“ und „Verzögerungsverhältnis“ eingeführt. Bezeichnen wir das erstere mit  $B$ , das letztere mit  $V$ , so haben wir

$$B = + \frac{\text{Entfärbungszeit mit reinem Wasser}}{\text{Beschleunigte Entfärbungszeit mit Salzzusatz}}$$

ebenso haben wir:

$$V = - \frac{1}{B} = - \frac{\text{Verzögerte Entfärbungszeit mit Salzzusatz}}{\text{Entfärbungszeit mit reinem Wasser}}$$

Die erhaltenen Faktoren sind neben den absoluten Entfärbungszeiten in die Tabellen eingetragen.

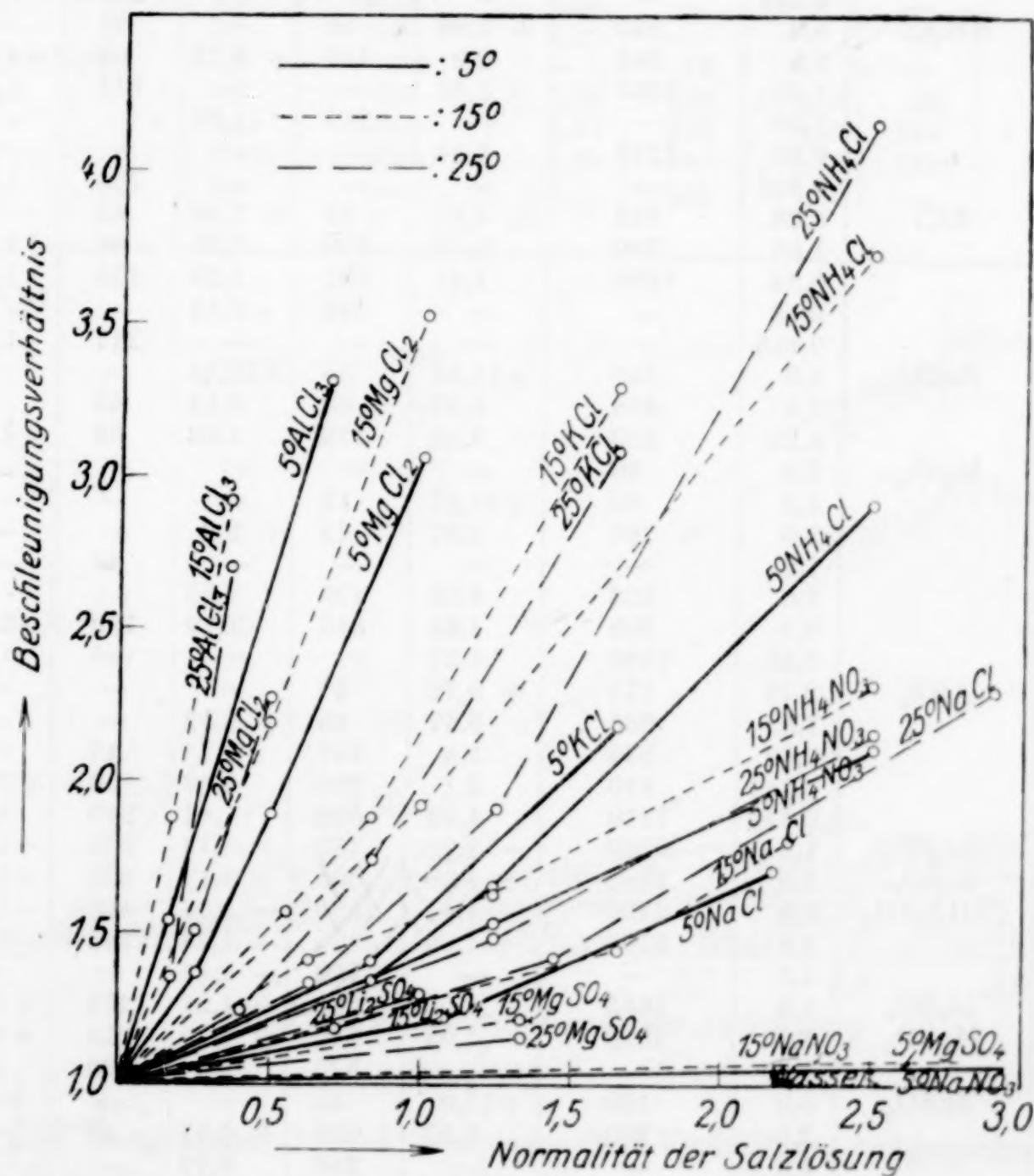


Diagramm 1.

Tabelle 1.

Einfluß von Salzen auf die Entfärbungszeit von  $\text{MnO}_4^-$  bei  $5^\circ$ ,  $15^\circ$  und  $25^\circ$  in  
 Abhängigkeit von der Konzentration der zugesetzten Lösung.  
 $15 \text{ cm}^3 \frac{1}{5} \text{ n-H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 1 \text{ n-H}_2\text{SO}_4 + 15 \text{ cm}^3 \text{ Salzlösung} + \frac{1}{2} \text{ cm}^3 \frac{1}{100} \text{ n-KMnO}_4\text{-Lösung.}$

Nummer	Salzlösung	Nor- mali- tät	$5^\circ$		$15^\circ$		$25^\circ$	
			Entfärbungs- zeit in Sek.	„B“ (= +) oder „V“ (= -)	Entfär- bungsz. in Sek.	„B“ oder „V“	Entfär- bungsz. in Sek.	„B“ oder „V“
1	$\text{H}_2\text{O}$	—	1700—1730	$\pm 1$	690	$\pm 1$	270	$\pm 1$
2	$\text{NaCl}$	4,33	535	+ 3,18	175	+ 3,94	75	+ 3,6
3		3,33	665	2,56	260	2,65	—	—
4		2,89	—	—	—	—	118	2,29
5		2,22	—	—	385	1,79	—	—
6		2,165	1005	1,7	—	—	—	—
7		1,66	—	—	475	1,45	—	—
8		1,44	—	—	—	—	190	1,42
9		1,08	1390	1,22	—	—	—	—
10		0,33	—	—	640	1,08	—	—
11		0,721	—	—	—	—	230	1,18
12	$\text{NH}_4\text{Cl}$	5,0	240	+ 7,08	40	—	25	—
13		2,5	585	2,9	185	+ 3,72	65	+ 4,15
14		1,25	1030	1,65	—	—	142	1,9
15		1,00	—	—	360	1,92	—	—
16		0,83	1270	1,34	—	—	—	—
17		0,625	—	—	—	—	205	1,32
18	$\text{KCl}$	3,33	372	+ 4,57	95	+ 7,26	45	—
19		1,66	780	2,18	210	3,28	88	+ 3,07
20		0,83	1205	1,41	365	1,89	155	1,74
21		0,55	—	—	442	1,56	—	—
22		0,415	—	—	—	—	217	1,24
23	$\text{ZnCl}_2$	5,0	150	+ 11,34	55	+ 12,53	—	—
24		2,5	268	6,35	85	8,12	45	—
25		1,25	510	3,33	170	4,06	82	+ 3,3
26	$\text{MgCl}_2$	6,0	26	—	—	—	—	—
27		4,0	80	+ 21,87	15	—	—	—
28		2,0	285	5,97	75	+ 9,2	—	—
29		1,5	—	—	—	—	46	—
30		1,0	560	3,04	196	3,52	—	—
31		0,5	900	1,89	315	2,19	120	+ 2,25
32		0,25	1240	1,37	—	—	180	1,5
33	$\text{AlCl}_3$	2,76	175	+ 9,72	47	—	—	—
34		1,38	305	5,57	85	+ 8,12	—	—
35		0,69	515	3,3	147	4,7	47	—
36		0,345	810	2,1	236	2,92	100	+ 2,7
37		0,172	1110	1,53	370	1,87	200	1,35
38	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1,5	2040	— 1,2	780	— 1,13	305	— 1,13
39	$\text{K}_2\text{SO}_4$	1,0	2340	— 1,38	805	— 1,17	322	— 1,19
40	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	6,0	2400	— 1,41	1010	— 1,47	400	— 1,48
41		3,0	2125	— 1,25	855	— 1,24	345	— 1,28
42		1,5	—	—	790	— 1,14	—	—
43	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	1,0	1645	+ 1,03	550	+ 1,26	210	+ 1,29
44	$\text{MgSO}_4$	3,6	1620	+ 1,05	540	+ 1,28	215	+ 1,26
45		1,33	—	—	575	1,2	235	1,15
46	$\text{ZnSO}_4$	5,0	100	+ 17,0	45	—	—	—
47		2,5	260	6,55	105	+ 6,57	48	—
48		1,0	—	—	250	2,76	—	—
49	$\text{KNO}_3$	2,5	2385	— 1,04	815	— 1,18	337	— 1,25



Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nummer	Salzlösung	Nor- mali- tät	5°		15°		25°	
			Entfärbungs- zeit in Sek.	„B“ (= +) oder „V“ (= -)	Entfär- bungsz. in Sek.	„B“ oder „V“	Entfär- bungsz. in Sek.	„B“ oder „V“
50	NaNO <sub>3</sub>	5,0	1680	+ 1,0	625	+ 1,11	275	- 1,02
51	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	5,0	230	+ 7,4	90	+ 7,67	—	—
52		3,33	605	2,81	—	—	85	+ 3,18
53		2,5	810	2,1	300	2,3	125	2,16
54		1,25	1120	1,52	420	1,64	180	1,5
55	CdSO <sub>4</sub>	0,6	—	—	210	+ 3,28	—	—
56		0,4	—	—	305	2,26	—	—
57		0,1	—	—	475	1,45	—	—
58	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3,0	—	—	1680	- 2,43	780	- 2,89
59		1,5	—	—	—	—	540	- 2,0
60		0,75	—	—	965	- 1,4	400	- 1,48
61		0,5	2700	- 1,59	—	—	—	—
62		0,375	—	—	795	- 1,15	—	—
63		0,2	2130	- 1,25	—	—	—	—
64		0,1	1885	- 1,11	—	—	—	—
65	NaCN	1,0	40	—	15	—	—	—
66		0,5	240	+ 7,08	105	+ 6,56	42	—
67		0,25	860	1,97	290	2,38	150	+ 1,8
68		0,125	1320	1,29	390	1,77	190	1,42
69		0,1	—	—	465	1,49	—	—

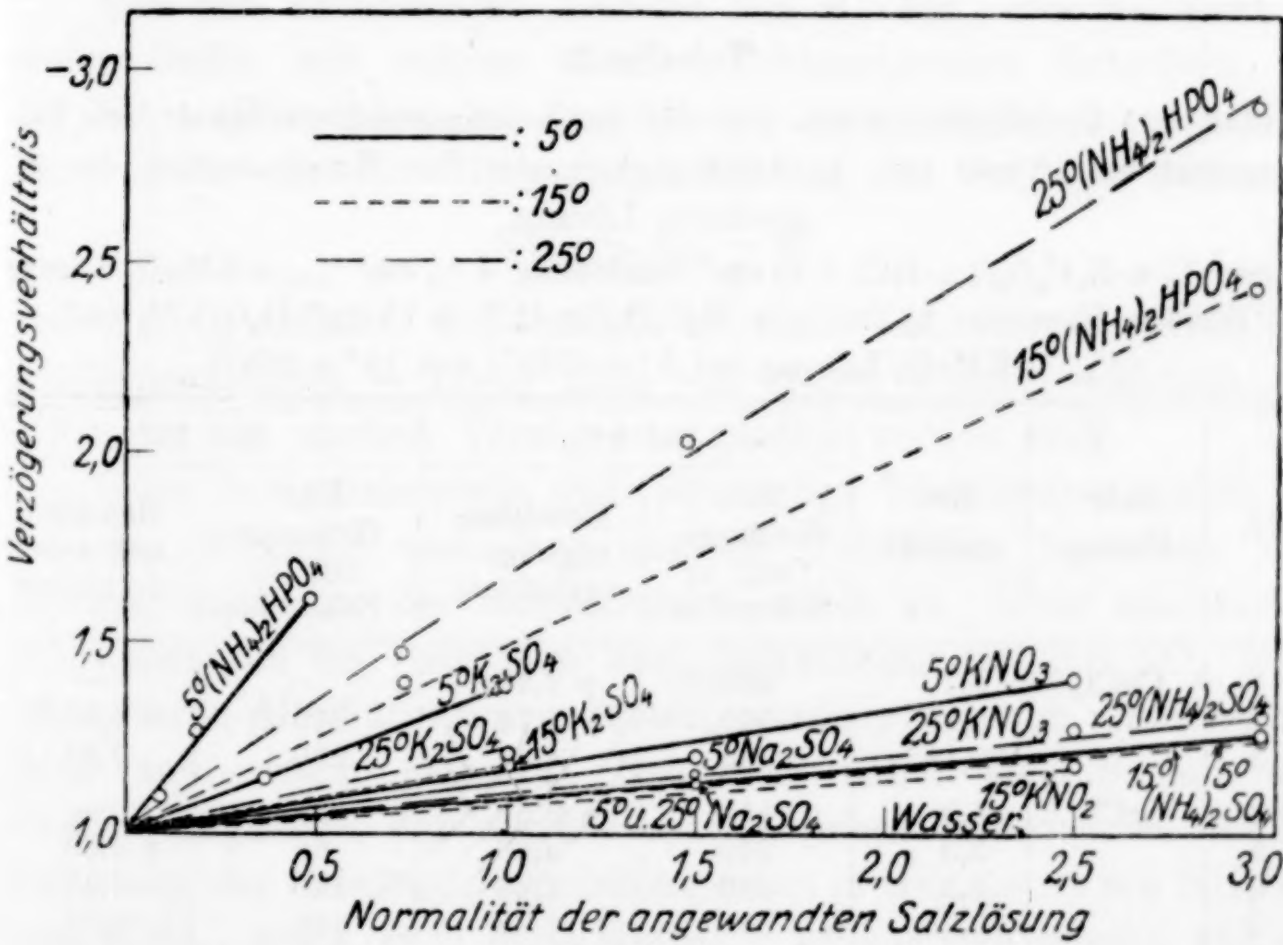


Diagramm 2.

Die Diagramme 1 und 2 weisen das Verhältnis, umgerechnet nach dem Beschleunigungs- und Verzögerungsverhältnis, auf.

Wie man aus der Tabelle 1 sowie aus den beigefügten Diagrammen 1—2 entnehmen kann, wirken die Chloride, besonders die der Alkalimetalle, viel stärker beschleunigend als die Nitrate oder gar erst Sulfate. Von den Alkalichloriden steht an erster Stelle das KCl, etwas niedriger fallen die Werte für das  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , und bei weitem niedriger bei NaCl aus.

Wenden wir uns den Erdalkalichloriden zu: Zur Untersuchung ihrer Beeinflussung wurde eine  $\frac{1}{5}$  n- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HCl}$  n/1-Lösung verwendet. Die blinde Zahl mit Wasser ist bei  $5^\circ = 1015''$ ; bei  $15^\circ = 285''$ . Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 eingetragen. Unter den 3 Chloriden nimmt das  $\text{CaCl}_2$  mit seinem Salzeffekt die erste Stelle ein, das  $\text{SrCl}_2$  eine Mittelstellung zwischen  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$ .

#### 4. Einfluß der Sulfate.

Mit Ausnahme von  $\text{ZnSO}_4$  wirken die anderen untersuchten Sulfate entweder kaum meßbar beschleunigend (wie das  $\text{MgSO}_4$ ), oder mehr oder weniger verzögernd. Die Erdkalksalze kommen selbstverständlich nicht in Frage. Auch können die Sulfate des Ni, Co oder Cu infolge ihrer Eigenfarbe nicht in höheren Konzen-

Tabelle 2.

Einfluß von Erdalkalichloriden auf die Entfärbungsgeschwindigkeit von Permanganat bei  $5^\circ$  und  $15^\circ$ , in Abhängigkeit von der Konzentration der zugesetzten Lösung.

15 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  n- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/1$  n-HCl + 15 cm<sup>3</sup> Salzlösung +  $\frac{1}{2}$  cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$  n- $\text{KMnO}_4$ -Lösung  
(Blinder Versuch: 15 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  n- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/1$  n-HCl + 15 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\frac{1}{2}$  cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$  n- $\text{KMnO}_4$ -Lösung bei  $5^\circ = 1015''$ ; bei  $15^\circ = 285''$ ).

Nr.	Salz- lösung	Nor- malität	Bei $5^\circ$		Bei $15^\circ$	
			Ent- färbungs- zeit in Sekunden	Beschleu- nigungs- verhältnis	Ent- färbungs- zeit in Sekunden	Beschleu- nigungs- verhältnis
1	$\text{CaCl}_2$	0,75	450 (?)	+ 2,26 (?)	—	—
2		0,375	570	1,78	210 (?)	+ 1,36 (?)
3		0,187	735	1,38	230	1,24
4	$\text{SrCl}_2$	5,0	115	+ 8,82	35	—
5		3,0	240	4,23	65	+ 4,38
6		1,5	450	2,26	110	2,59
7		0,75	580	1,75	165	1,73
8		0,375	670	1,52	200	1,43
9	$\text{BaCl}_2$	0,187	770	1,32	240	1,19
10		3,0	285	+ 3,56	80	+ 3,56
11		1,5	570	1,78	145	1,97
12		0,75	795	1,28	205	1,39



trationen untersucht werden. Das  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  gibt in allen drei Temperaturen Salzeffekte, die entweder gleich oder etwas größer sind als die des  $\text{MgSO}_4$ . Von den untersuchten Sulfaten des K, Na,  $\text{NH}_4$ , Li und Mg sind die letzten zwei ganz schwache Beschleuniger, während die übrigen drei mehr oder weniger verzögernd wirken. Allgemein läßt sich sagen, daß die Verzögerung bei weitem nicht solche Dimensionen wie die Beschleunigung annimmt und daß sie nur langsam und geradlinig mit der Temperatur anwächst. Unter den erwähnten Verzögerern hat den größten negativen Effekt etwa das  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , daneben das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , das dem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sehr nahe liegt. Mit steigender Temperatur nimmt die verzögernde Wirkung dieser Salze ab. Machen wir keinen prinzipiellen Unterschied zwischen „Verzögerung“ und „Beschleunigung“ und geben wir diesen Begriffen nur einen quantitativen Sinn, dann haben wir folgende Reihe der Beschleunigung der Sulfate.

$$\text{Li}^+ \gg \frac{\text{Mg}^{++}}{2} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+.$$

#### 5. Einfluß der Nitrate.

Von den untersuchten Nitraten des K,  $\text{NH}_4$  und Na steht an erster Stelle mit seinem stark beschleunigenden Salzeffekt das  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Wir haben bei den Nitraten in einer viel ausgesprocheneren Form dieselbe Reihenfolge wie bei den Sulfaten und zwar

$$\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+.$$

Das  $\text{NaNO}_3$  verhält sich selbst in einer Konzentration von 5 n. (Endkonzentration = 2,5 n) ganz wie reines Wasser, während das  $\text{KNO}_3$  zu den starken Verzögerern gezählt werden muß.

Ganz bemerkenswerte und eigenartige Verhältnisse treffen wir bei den Nitraten und (bei unseren Versuchen besonders ausgeprägt) auch bei der Salpetersäure selbst an. Über unerwartete Störungen, die bei Versuchen über Salzwirkung mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sowie bei anderen Alkalinitraten auftreten, wurde schon von verschiedener Seite aufmerksam gemacht. Neuestens haben auch SCHMID und OLSEN<sup>1)</sup> angeführt, daß sie aus unerklärlichen Gründen bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten in Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{KNO}_3$ , sowie auch beim  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  vollkommen falsche und unproduzierbare Werte erhalten (auch die Salpetersäure zeigte kleine Unstimmigkeiten). Bei der Ausführung eines Vorversuchs mit che-

<sup>1)</sup> SCHMID und OLSEN, Z. phys. Chem. 124 (1926), 127.

misch reinem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  haben wir feststellen können, daß das  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  etwas verzögernd wirkt. Bei der späteren Wiederholung der hier angeführten Versuche mit einer zu diesem Zwecke hergestellten  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung (aus einem Präparat „zur Analyse“ bereitet) haben wir das  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  als einen ausgesprochenen Beschleuniger kennen gelernt. Auch beim  $\text{NaNO}_3$  stießen wir manchmal auf unerwartete Störungen. Weitere interessante Verhältnisse traten bei der Ver-

Tabelle 3.

Einfluß der Temperatur auf die Beschleunigungsverhältnisse im Gebiet  $5^\circ - 25^\circ$ .

Nr.	Salz- lösung	Nor- malität	$\frac{B_{25}}{B_5}$	$\frac{B_{15}}{B_5}$	Nr.	Salz- lösung	Nor- malität	$\frac{B_{25}}{B_5}$	$\frac{B_{15}}{B_5}$
1	NaCl	4,33	1,13	1,24	23	MgSO <sub>4</sub>	3,6	1,20	1,22
2		3,33	e*) 1,0	1,04	24	ZnSO <sub>4</sub>	2,5	—	1,0
3	NH <sub>4</sub> Cl	2,5	1,43	1,28	25	KNO <sub>3</sub>	2,5	1,12	1,19
4		1,25	1,15	—	26	NaNO <sub>3</sub>	5,0	0,98	1,11
5	KCl	3,33	—	1,59	27	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	5,0	—	1,04
6		1,66	1,41	1,50	28		3,33	1,13	—
7		0,83	1,23	1,34	29		2,5	1,03	1,09
8	ZnCl <sub>2</sub>	5,0	—	1,1	30		1,25	0,99	1,08
9		2,5	—	1,28	31	NaCN	0,5	—	0,93
10		1,25	1,0	1,22	32		0,25	0,91	1,21
11	MgCl <sub>2</sub>	2,0	—	1,54	33		0,125	1,1	1,37
12		1,0	—	1,16	34	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	1,06	1,06
13		0,5	1,19	1,16	35	CaCl <sub>2</sub>	0,187	—	0,90
14		0,25	1,09	—	36	SrCl <sub>2</sub>	3,0	—	1,03
15	AlCl <sub>3</sub>	1,38	—	1,46	37		1,5	—	1,14
16		0,69	—	1,42	38		0,75	—	0,99
17		0,345	—	1,39	39		0,375	—	0,94
18		0,172	—	1,22	40		0,187	—	0,90
19	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	1,16	1,18	41	BaCl <sub>2</sub>	3,0	—	1,0
20	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,0	0,95	0,96	42		1,5	—	1,11
21		3,0	0,98	1,01	43		0,75	—	1,08
22	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	1,25	1,22					

\*) e = extrapoliert.

wendung der Salpetersäure selbst auf. Wie es sich herausstellt geben die verschiedenen Salpetersäuren (alle „chemisch rein“ oder „zur Analyse“), auf dieselbe Normalität gebracht, ganz verschiedene Entfärbungseffekte. (Dieser Frage soll eine spezielle Untersuchung gewidmet werden.) Da aber die Versuche mit Zusätzen, in einer bestimmten Salpetersäurelösung (also auch auf einen bestimmten blinden Wert bezogen) ausgeführt werden, so bleibt das „Beschleunigungsverhältnis“ zu Recht bestehen.

#### 6. Phosphat und Cyanid.

Während das untersuchte Ammoniumphosphat zu dem stärksten unter allen von uns untersuchten Verzögerern gehört, zählt das NaCN zu den wirksamsten der von uns untersuchten Beschleuniger.

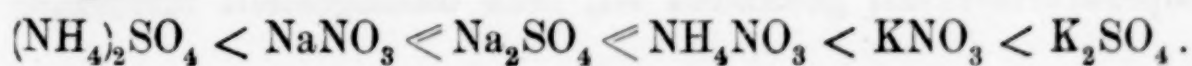


Es wäre vielleicht berechtigt, letzteres zu den schwächsten Induktoren zu rechnen und dort weitere Schlüsse in Zusammenhang mit diesem Salz zu ziehen. Auch beim Phosphat verläuft die Verzögerung der Konzentration proportional. Inwiefern wir es in den beiden erwähnten Fällen mit einer „reinen“ Salzwirkung zu tun haben und welche Rolle dabei Komplexbildung oder Induktion spielt, muß dahingestellt bleiben. Vielleicht haben wir hier Fälle, wo diese Begriffe ineinander übergehen.

#### 7. Einfluß der Temperatur auf die Neutralsalzwirkung.

Wie man aus den Tabellen 1—3, sowie zum Teil aus den Diagrammen 1 und 2 entnehmen kann, nimmt das Beschleunigungsverhältnis für die von uns untersuchten Fälle fast ausnahmslos bei gleichbleibender Konzentration mit steigender Temperatur zu. Diese Zunahme des „B“-Wertes mit steigender Temperatur ist aber andererseits für ein betreffendes Salz keine Konstante, sondern eine Größe, die mit steigender Konzentration an Salz zunimmt, abnimmt oder überhaupt von der Konzentration nur ganz schwach beeinflußt wird. Bei denjenigen Körpern, die Verzögerung an Stelle von Beschleunigung ergeben, haben wir — um einen Vergleich positiver und negativer Werte miteinander zu ermöglichen — in der betreffenden Stelle der Tabelle anstatt der Faktoren  $B_{25}/B_5$  oder  $B_{15}/B_5$  die erhaltenen reziproken Faktoren eingetragen. Das wird einleuchten, wenn man bedenkt, daß  $B = -\frac{1}{V}$  ist.

Vergleichen wir die verschiedenen Werte, die wir dabei erhalten, so haben wir folgendes Bild. Das  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ist temperaturempfindlich. Auch das  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (auch  $\text{ZnSO}_4$ ) können als schwach temperaturempfindlich angesehen werden. Wir hätten für die ganz schwach oder kaum temperaturempfindlichen Salze annähernd folgende Reihe der zunehmenden Temperaturempfindlichkeit aufstellen können:



Für die Salze von mittlerer Temperaturempfindlichkeit hätten wir etwa folgende Reihe:



Salze mit höchster Temperaturempfindlichkeit werden folgende Reihe ergeben:



Die Rolle des Kations dürfte also unter unseren Versuchsbedingungen für die Größe der Temperaturempfind-

lichkeit nicht ausschlaggebend sein. Vielmehr bestimmend dürfte die Rolle des Anions sein.

Gehen wir zum Einfluß der Konzentration der untersuchten Salze auf die Temperaturempfindlichkeit über, so haben wir folgendes Bild. Salze von schwacher Temperaturempfindlichkeit sind auch schwach empfindlich für die Konzentrationsänderung. Die Salze, die einen starken Temperatureffekt aufweisen, lassen sich in zwei Gruppen einreihen. Bei den einen erleiden die Verhältnisse von  $B_{25}/B_5$  oder  $B_{15}/B_5$  mit fallender Konzentration einen langsamen Abfall, wie z. B. beim  $KCl$ ,  $NH_4Cl$  sowie besonders beim  $AlCl_3$ . Bei den anderen, wie z. B.  $NaCl$  und scheinbar auch beim  $MgCl_2$ , haben wir einen mehr sprunghaften Abfall der Temperaturempfindlichkeit mit fallender Konzentration an Salz. Das  $ZnCl_2$  ist sogar bei höherer Konzentration etwas temperaturempfindlicher als bei niedrigerer. Besonders prägnant fällt der Temperaturfaktor (vgl. Tabelle 3) mit steigender Konzentration an Salz beim  $NaCN$  aus. Für 0,5 m. nimmt dieser Faktor einen negativen Wert an.

Anders scheinen die Verhältnisse zu liegen, wenn wir von schwefelsaurer zu salzsaurer Lösung übergehen. Im Gegensatz zu dem Vorherangeführten finden wir, wenn wir zu den Verhältnissen bei den Erdalkalichloriden in salzsaurer Lösung übergehen, merkwürdigerweise, daß die Temperatureffekte bei den höchsten Konzentrationen gleich Null werden.

Eine zweite Erscheinung, die besonders prägnant aus den Diagrammen 1 und 2 zu entnehmen ist, ist die, daß der Temperaturfaktor  $B_{15}/B_5$  fast ausnahmslos größer ist als  $B_{25}/B_5$ . Das würde besagen, daß wir im Gebiet  $5^\circ$ — $25^\circ$  mit einem Maximum der Temperaturbeeinflussung zu rechnen haben. Ob diese Erscheinung eine individuelle Eigenschaft des betreffenden Prozesses oder an den besonderen Zustand des Wassers selbst in diesem Temperaturintervall gebunden ist, muß dahingestellt bleiben.

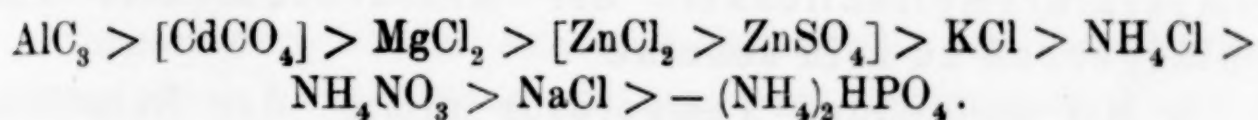
#### 8. Einfluß der Konzentration der Neutralsalze auf die Größe ihrer Salzwirkung.

Wenn wir zur Frage der Abhängigkeit der Wirkung der Neutralsalze von der Konzentration in den von uns untersuchten Fällen übergehen, so finden wir, daß diese Konzentrationsempfindlichkeit mit steigender Temperatur allgemein zunimmt. Die Differenz zwischen dem höheren und niedrigeren Beschleunigungsverhältnis für zwei bestimmte Konzentrationen eines Salzes bei

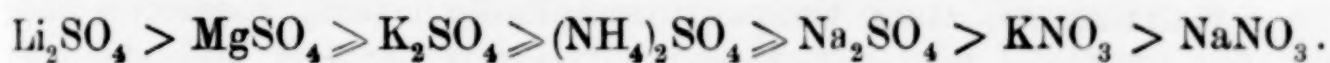


steigender Temperatur ist höher als bei niedriger. Allerdings haben wir hier wieder bei 15° immer höhere Werte als bei 25°. Allgemein läßt sich auch feststellen, daß, je größer die Temperaturempfindlichkeit des betreffenden Salzes ist, um so größer auch seine Konzentrationsempfindlichkeit ist, und daß diese beiden Eigenschaften in schwefelsaurer Lösung parallel zueinander verlaufen. Eine Ausnahme bildet das  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , das gegen Steigerung an Salz empfindlich reagiert, dagegen aber schwach temperaturempfindlich ist.

Betrachten wir z. B. die Tabelle 1, die uns die Beschleunigungsverhältnisse bei 15° angibt, so finden wir folgende Salze mit starker Konzentrationsempfindlichkeit. An erster Stelle steht das  $\text{NaCN}$ , dessen Wirkung schon der der Induktoren bei dem Permanganatprozeß sehr nahe kommt. Hinter diesen haben wir folgende Reihe der Salze, geordnet nach abnehmender Konzentrationsempfindlichkeit:



Die übrigen Salze, die entweder wenig empfindlich oder fast überhaupt nicht auf Konzentrationsänderung reagieren, bilden folgende Reihe abfallender Konzentrationsempfindlichkeit:



Gehen wir zu den Erdalkalichloriden in salzsaurer Lösung über. Hier differieren die Beschleunigungsverhältnisse bei gleicher Konzentration nicht sehr bedeutend. Man könnte vielleicht (vgl. Tabelle 3) folgende Reihe der abfallenden Konzentrationsempfindlichkeit aufstellen:  $\text{CaCl}_2 > \text{SrCl}_2 > \text{BaCl}_2$ .

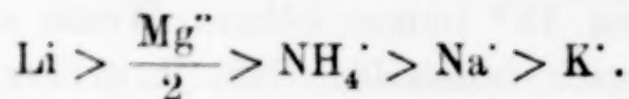
Die Salze würden sich den oben erwähnten Chloriden einreihen, und ihre Konzentrationsempfindlichkeit würde zwischen  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{KCl}$  liegen.

#### Zusammenfassung

1. Es wurde festgestellt, daß von den untersuchten Salzen in der angewandten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung die Chloride, besonders aber die der Alkalimetalle, viel stärker beschleunigen als die Nitrate oder Sulfate.

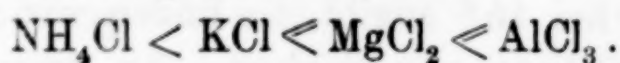
2. Von den Sulfaten wirken das  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  ganz schwach beschleunigend, während das  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ver-

zögernd wirken. Man hat hier die Reihe fallender Beschleunigung:



3. Von den Nitraten wirkt das  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  stark beschleunigend, das  $\text{NaNO}_3$  wie reines Wasser, und  $\text{KNO}_3$  verzögernd.

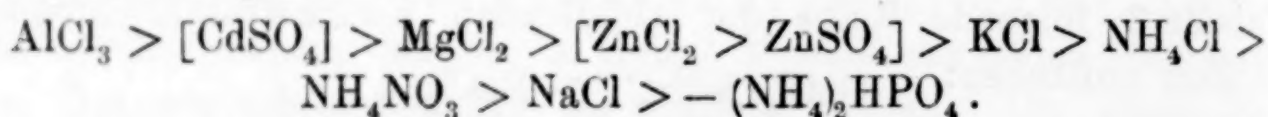
4. Die Verhältnisse der Beschleunigung bzw. Verzögerung der einzelnen Salze bei den Temperaturen  $5^\circ$ ,  $15^\circ$  und  $25^\circ$  wurden tabellarisch zusammengestellt. Die größte Temperaturempfindlichkeit ergaben die Chloride. Es konnte folgende Reihe steigender Temperaturempfindlichkeit aufgestellt werden:



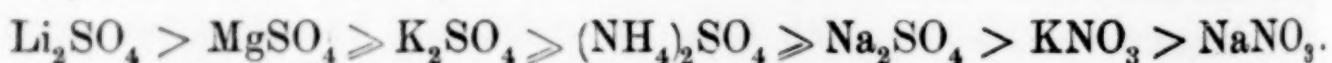
Die untersuchten Nitrate sind schwach empfindlich gegen Temperaturänderung, während sich die Sulfate teils als schwach, teils als mittelempfindlich erwiesen. Diese Erscheinung wurde in dem Sinne gedeutet, daß unter den angeführten Bedingungen für die Temperaturempfindlichkeit der Anionencharakter ausschlaggebend zu sein scheint.

5. Mit steigender Temperatur nimmt der Salzeffekt überall zu, jedoch ist fast ausnahmslos bei  $15^\circ$  (im Vergleich zu  $5^\circ$ ) der Effekt stärker als bei  $25^\circ$ . Der Temperatureffekt der Salze hat ein Maximum im Gebiet  $5^\circ$ — $25^\circ$ .

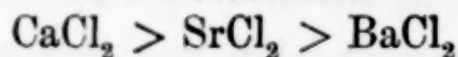
6. Salze, die stark temperaturempfindlich sind, reagieren auch stark auf Konzentrationsänderung. Das  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  als Ausnahme ist konzentrationsempfindlich, reagiert aber dennoch nur schwach auf Temperaturänderung. Wir haben folgende Reihe fallender Konzentrationsempfindlichkeit:



Die schwach oder kaum konzentrationsempfindlichen Salze ergeben folgende abfallende Reihe:



Die Erdalkalichloride in salzsaurer Lösung ergeben:



und würden in die Reihe der früher erwähnten Chloride zwischen  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{KCl}$  kommen.

*Jerusalem, Institut für anorganische Chemie der Hebräischen Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1928.



## Studien am Silberkeimsol und seinen Derivaten.

### I. Einleitende Versuche zur Lichtwirkung auf diese Sole.

Von A. GAŁECKI u. R. SPYCHALSKI.

#### Einleitung.

Eine sehr große Anzahl kolloider Systeme ist lichtempfindlich, besonders stark wirken die kurzwelligen Strahlen (Ultraviolett- und Röntgenstrahlen). Die bisherigen, zahlreichen Untersuchungen auf diesem Gebiete<sup>1)</sup> führten zu dem übereinstimmenden Ergebnis, daß die Lichtwirkung auf kolloide Systeme vielmehr eine indirekte und chemische als eine physikalische ist.

Abgesondert ist die Annahme KIMURA's<sup>2)</sup>, der den Bildungsvorgang einer Kolloidlösung aus massivem, bestrahltem Metall für einen photoelektrischen Prozeß hält. Unwahrscheinlich erscheinen ebenfalls die Annahmen von J. A. CROWTHER und J. A. V. FAIRBROTHER<sup>3)</sup>, daß gewisse positive Sole durch Röntgenstrahlung koagulieren und negative dadurch einen höheren Dispersitätsgrad erhalten. Die Koagulationserscheinung deuten die Verfasser mit der Bildung einer elektrischen Doppelschicht.<sup>4)</sup> Diese Anschauungen

<sup>1)</sup> Literaturangaben: THE SVEDBERG, Koll.-Z. 6 (1910), 129; H. SIEDENTOPF, ebenda 6 (1910), 3; H. STINTZING, Kolloidchem. Beih. 6 (1914), 231; H. NORDENSEN, ebenda 7 (1915), 91 und 110. — K. SCHAUM u. H. LANG, Koll.-Z. 28 (1921), 243, vgl. auch J. VOIGT, ebenda 45 (1928), 319; H. FREUNDLICH u. A. NATHANSON, Koll.-Z. 28 (1921), 258; P. B. GANGULY u. N. R. DHAR, ebenda 31 (1922), 16; H. FREUNDLICH u. F. MOOR, ebenda 36 (1925), 17; E. WIEGEL, Kolloidchem. Beih. 25 (1927), 176; Z. wiss. Phot. 24 (1927), 316; J. ZAKOWSKI, Kolloidchem. Beih. 23 (1927), 117; J. VOIGT u. J. HEUMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 164 (1927), 409; H. KOLLER-AEBY, Koll.-Z. 45 (1928), 371. Die erwähnten Angaben berücksichtigen natürlich nicht die ganze Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, welche mit der Lichtwirkung auf kolloide Systeme in Verbindung stehen; wir erörtern z. B. nicht die Phänomene, welche sich in den photographischen Emulsionen abspielen; siehe E. E. G. FRANK u. M. C. HYLAN, Journ. of phys. Chem. 28 (1924), 449; E. WIGHTMAN, A. P. H. TRIVELLI u. S. E. SHEPPARD, ebenda 28 (1924), 529; A. P. H. TRIVELLI u. S. E. SHEPPARD, ebenda 29 (1925), 1568 u. a. — Vgl. A. GAŁECKI und R. SPYCHALSKI, Roczniki Chemji 8 (1928), 394.

<sup>2)</sup> KIMURA, Mem. Coll. Science and Engin. (Kyoto) 5 (1913), 253.

<sup>3)</sup> J. A. CROWTHER u. J. A. V. FAIRBROTHER, Phil. Mag. (7) 4 (1927), 325.

<sup>4)</sup> Vgl. K. SCHAUM u. P. H. FRIEDERICH, Z. wiss. Phot. 23 (1925), 98.

stützen sie auf Versuchsergebnisse, welche mit Vorsicht aufzunehmen sind und eine Verallgemeinerung nicht zulassen.

Sie benutzten z. B. zu ihren Versuchen Goldsole, welche nach der sogenannten „Langereaktion“ hergestellt<sup>1)</sup> wurden, die also infolgedessen verschiedene Beimengungen verschiedener Herkunft des Liquor cerebrospinalis enthalten; wenn man das wesentliche der Langereaktion vernachlässigt, und nur das Reaktionsprodukt berücksichtigt, welches J. A. CROWTHER und J. A. V. FAIRBROTHER benutzten, so muß man bemerken, daß man den Übergang der violett-blauen Farbe dieses Sols in die rote Farbe nicht als Beweis für eine direkte Röntgenstrahlenwirkung auf die Erhöhung des Dispersitätsgrades der negativen Teilchen annehmen kann.

Nur möglichst einfache kolloide Systeme, welche frei von solchen Beimengungen sind, deren Zusammensetzung und Eigenschaften man nicht näher kennt, können als Versuchsgegenstand zur Lichtwirkung auf Kolloide dienen. Wir setzten deshalb Versuche mit besonders stark lichtempfindlichen Silbersolen an, welche ganz analog<sup>2)</sup> zu den bekannten Goldkeimsolen und ihren Derivaten R. ZSIGMONDY's hergestellt wurden.

#### Experimenteller Teil.

Die Silberkeimsole  $Ag_P$  und ihre Abkömmlinge  $Ag_{FP}^n$  wurden in einer Temperatur von etwa 80° C nach dem Verfahren hergestellt, welches A. GAŁECKI und R. KEMPF (l. c.) angeben. Die einzelnen Serien der Sole, welche wir zu unseren Versuchen benutzten, bezeichnen wir mit a, b, c bzw. mit a', b' usw.

Zur Bestrahlung der Sole verwendeten wir eine Quarzglas-Quecksilberbogenlampe von HERAEUS, Hanau (für 6 Amp. und 220 Volt) unter optimalen Bedingungen der Strombelastung.<sup>3)</sup> Es wurden immer zwei parallele Proben derselben kolloiden Lösung stets in einer Entfernung von etwa 10 cm vom Bogen der Lampe bestrahlt.

Für die Untersuchung der bestrahlten Sole diente das SIEDENTOPF-ZSIGMONDY'sche Immersionsultramikroskop.

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem OSTWALD'schen Glasviskosimeter ausgeführt, welcher solche Dimensionen besaß, daß

<sup>1)</sup> R. ZSIGMONDY u. E. JOËL, Z. phys. Chem. 113 (1924), 299 und R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 5. Aufl. II spez. Teil (1927), S. 29—30.

<sup>2)</sup> A. GAŁECKI u. R. KEMPF, Roczniki Chemji 8 (1928), 40; Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 45.

<sup>3)</sup> LEWIS REEVE, Journ. of phys. Chem. 29 (1925), 39—57.



die Kapazität  $5 \text{ cm}^3$  und die Ausflußzeit des Wassers bei  $25^\circ \text{C}$  217,25 Sek. betrug.

Zu den elektrometrischen Messungen wurde eine Platin- oder Silber-Indikatorelektrode und eine Kupfer-Bezugselektrode nach B. KAMIŃSKI<sup>1)</sup> verwendet; bei der Arbeit hielten wir uns an die Vorsichtsmaßregeln, welche E. LANGE und E. SCHWARTZ<sup>2)</sup> in ihrer Arbeit vorschreiben. Als Spiegelgalvanometer diente das von EDELMANN mit einer Empfindlichkeit von  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ Amp.}$

Als Lichtempfindlichkeit unserer farbigen Sole bezeichnen wir die Zeit (in Minuten mit der Stoppuhr gemessen), welche zur vollständigen Entfärbung bei möglichst gleichen Versuchsbedingungen und Zimmertemperatur von  $18-19^\circ \text{C}$  nötig ist. Tabelle 1 und 2 gibt die Zusammenstellung der Resultate.

Tabelle 1.

Hydrosol $\text{Ag}_P$					
Verdünnungen:	0	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 8
a $\text{Ag}_P$	29'	18'	15'	12'	13'
b $\text{Ag}_P$	30'	18'	15'	13'	12'
c $\text{Ag}_P$	23'	20'	14'	14'	14'
d $\text{Ag}_P$	26'	20'	13'	14'	14'

Tabelle 2.

Hydrosol $\text{Ag}_{FP}^n$					
Verdünnungen:	0	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 8
a $\text{Ag}_{FP}^5$	52'	22'	23'	18'	15'
a $\text{Ag}_{FP}^{15}$	24'	22'	14'	15'	15'
a $\text{Ag}_{FP}^{20}$	27'	20'	17'	13'	12'
b $\text{Ag}_{FP}^5$	60'	60'	52'	35'	24'
b $\text{Ag}_{FP}^{15}$	63'	39'	24'	23'	22'
b $\text{Ag}_{FP}^{20}$	60'	39'	27'	18'	13'

Aus den Tabellen 1 und 2 ist ersichtlich, daß das Silberkeimsol  $\text{Ag}_P$ , welches die kleinsten Teilchen enthält, das empfindlichste auf die entfärbende Wirkung der ultravioletten Strahlen ist; unter den  $\text{Ag}_{FP}^n$ -Solen sind jene lichtempfindlicher, welche kleinere Teilchen enthalten (bei zunehmendem  $n$ ). Verdünnte Sole ent-

<sup>1)</sup> B. KAMIŃSKI, Przemysł chem. 11 (1927), 769.

<sup>2)</sup> E. LANGE u. E. SCHWARTZ, Z. Elektrochem. 32 (1926), 240).

färben sich in kürzeren Zeiten. Das Verdünnen in einem Verhältnisse von 1:2 bewirkt eine Entfärbung in einer halb so kurzen Zeitdauer; ein weiteres Verdünnen der Silbersole im Verhältnis von 1:4 und 1:8 wirkt schon sehr wenig oder überhaupt nicht auf die Schnelligkeit der entfärbenden Wirkung der ultravioletten Strahlen ein.

Es möge noch bemerkt werden, daß die Resultate dieser orientierenden Versuche in bezug auf die einzelnen Sole bei den  $\text{Ag}_P$ -Keimsolen besser übereinstimmen als bei ihren Derivaten  $\text{Ag}_{FP}^n$ . Die  $\text{Ag}_P^n$ -Sole müssen wohl eine größere Individualität besitzen, wie es übrigens zu erwarten war.

Die Zähigkeit der bestrahlten Silbersole verändert sich unter dem Einfluß des Lichtes in bemerkenswerter Weise. Es bestätigt sich die Beobachtung des einen von uns<sup>1)</sup>, daß die für Kolloide so wichtige Eigenschaft ein Mittel zur Messung des Lichteinflusses auf Kolloide werden kann. Die Resultate der Viskositätsmessungen (bei konstanter Temperatur von 25° C) an den bestrahlten Silbersolen  $\text{Ag}_P$  und  $\text{Ag}_{FP}^n$  sind in Tabelle 3 und 4 angegeben.

Tabelle 3.

Hydrosol	Alter der Sole	Nichtbe-strahlte Hydrosole $\eta'$	Bestrahlte Hydrosole		$\frac{\Delta \eta' \cdot 10^4}{\text{Minut.}} \cdot 30$	Entfärbte Hydrosole $\eta'$	Differenz b. d. entfärbt. Solen $\Delta \eta' \cdot 10^4$
			Min.	$\eta'$			
a' $\text{Ag}_P$	1 Tag	1,00546	45'	1,00286	17,3	1,00129	41,7
a' $\text{Ag}_{FP}^{20}$	3 Tage	1,00760	90'	1,00129	21,0	1,00095	66,5
a' $\text{Ag}_{FP}^{15}$	2 Tage	1,00207	90'	1,00129	2,6	1,00129	7,8
b' $\text{Ag}_P$	5 Tage	1,00237	45'	1,00129	7,2	1,00093	14,4
b' $\text{Ag}_{FP}^{20}$	7 Tage	1,00272	60'	1,00129	7,1	1,00023	24,9
b' $\text{Ag}_{FP}^{15}$	6 Tage	1,00262	60'	1,00177	4,2	1,00129	13,3
c' $\text{Ag}_P$	6 Tage	1,00184	30'	1,00105	7,9	1,00069	11,5
c' $\text{Ag}_{FP}^{20}$	10 Tage	1,00143	60'	1,00107	2,4	1,00051	9,2
c' $\text{Ag}_{FP}^{15}$	9 Tage	1,00069	45'	1,00032	1,8	1,00015	5,4

In Tabelle 3 wurde die innere Reibung unserer Silbersole aus dem Verhältnis der Ausflußzeit des Sols ( $t$ ) zu demjenigen des Wassers ( $t_0$ ) im Viskosimeter berechnet:  $\eta' = \frac{t}{t_0}$ ; den Viskositätskoeffizienten  $\eta$  der Sole dürfte sich aus der Beziehung

$$\eta = 895 \cdot 10^{-5} \cdot 1,000125 \cdot \frac{t}{t_0}$$

<sup>1)</sup> A. GAŁECKI, Bull. intern. l'acad. sci. Cracovie 1917, S. 306; ZSIGMONDY-Festschrift, Ergänzungsband der Kolloid-Z. 36 (1925), 154.



ergeben, wenn man annimmt, daß das Verhältnis der Dichte unserer verdünnten Sole zu derjenigen des Wassers sehr nahe der Einheit steht und z. B. 1,000125 beträgt, wie man es für die ähnlich verdünnten Goldsole festgestellt hat.

Was die Viskositätsresultate unserer Silbersole anbetrifft, so ist auffallend, daß sich die Viskosität im Falle von Silbersolen, welche Primärteilchen (Monone) enthalten, mit der Größe dieser Teilchen (mit der Funktion  $n$ ) verändert. Entweder nehmen die Werte wenig zu (Serie b'), oder sie verändern sich im Gegensatz zur Theorie in der entgegengesetzten Richtung (Serie a', c') ziemlich beträchtlich. Die Viskosität der Sole müßte, wie es die Theorie voraussieht, sich eigentlich vergrößern, wenn die sogenannte „Volumenkonzentration“  $\varphi$  des Kolloids größer ist, wie es die EINSTEIN'sche Formel angibt:

$$\eta = \eta_0 (1 + k \varphi).$$

Man könnte so zu der Vermutung kommen, daß in gewissen günstigeren Bedingungen die kleineren Silberteilchen, welche z. B. wirksamer in katalytischen und Adsorptionserscheinungen sind (in höherem Maße Komplexe bilden<sup>1)</sup>, als die größeren Teilchen, so daß also die Volumkonzentration des Kolloids im Falle von kleineren Teilchen sich effektiv größer zeigt.<sup>2)</sup>

Der Einfluß des Lichtes auf die Größe der Zähigkeit unserer Silbersole verursacht ganz sicher eine Abnahme dieser Größe.

Dabei läßt sich auch der Einfluß des Alterns der Sole feststellen:

Ag <sub>P</sub>	1-tägiges:	$\frac{\Delta\eta' \cdot 10^4}{\text{Min.}} \cdot 30 = 17,3$	Ag <sub>FP</sub> <sup>20</sup>	3-tägiges:	$\frac{\Delta\eta' \cdot 10^4}{\text{Min.}} \cdot 30 = 21,0$
"	5- "	7,2	"	7- "	7,1
"	8- "	7,9	"	10- "	2,4

Die Viskosität der älteren Sole (5- bis 10-tägigen) sinkt unter der Lichtwirkung in viel geringerem Maße als bei jüngeren Solen (1- bis 3-tägigen). Mit zunehmendem Alter vergrößern sich die Teilchen des Sols, was sowohl eine Vergrößerung der Viskosität (welche Vergrößerung auf die Lichtwirkung in entgegengesetzter Richtung wirkt) als auch eine Schwächung in bezug auf die Lichtempfindlichkeit hervorruft.

<sup>1)</sup> Vgl. Wo. PAULI und seine Mitarbeiter, Kolloid-Z. 33 (1923), 67; 34 (1924), 213; 36 (1925), 138; 39 (1926), 195.

<sup>2)</sup> Höchstwahrscheinlich sind die Beobachtungen von S. RUSZNYÁK über die regelwidrige katalytische Wirkung der Goldhydrosol GUTBIER-VARÁDI's auf analoge Tatsachen zurückzuführen, vgl. A. GALECKI, Bull. intern. l'acad. sci. Cracovie 1925, S. 112; ZSIGMONDY-Festschrift, Ergänzungsband der Kolloid-Z. 36 (1925), 174.

Die entfärbten Sole haben eine verschiedene Zähigkeit: einige, allerdings wenige (in 2 Fällen) besitzen eine sehr kleine, die meisten dagegen eine größere; in 3 Fällen wurde sogar eine ziemlich hohe Zähigkeit festgestellt.

Jedoch kann man durch längere Bestrahlung ganz ähnlich wie durch chemische Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds die Zähigkeit merkbar verkleinern, wie es die Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4.

Hydrosol	Belichtungszeit in Minuten	Die Viskosität der entfärbten Hydrosole	
		durch Lichtwirkung	durch $H_2O_2$ -Wirkung
f Ag <sub>P</sub>	230'	1,00009	1,00055
f Ag <sub>FP</sub> <sup>15</sup>	—	—	1,00009
f Ag <sub>FP</sub> <sup>20</sup>	180'	1,00009	—
g Ag <sub>P</sub>	90'	1,00055	1,00004
g Ag <sub>FP</sub> <sup>15</sup>	325'	1,00031	1,00150
g Ag <sub>FP</sub> <sup>20</sup>	390'	1,00055	1,00068

Der Mechanismus der Lichtwirkung auf unsere Silbersole war der letzte Abschnitt in unseren einleitenden Versuchen. Die optischen Beobachtungen, die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen, die analytischen und elektrometrischen Bestimmungen führten zu ziemlich eindeutigen Ergebnissen.

Tabelle 5.

Jedes Ag<sub>P</sub>-Sol wurde 30 Minuten bestrahlt. Die Leitfähigkeit wurde bei der Temperatur von 25 ° C gewonnen.

Nr.	Leitfähigkeit der Hydrosole:		Differenz in ‰
	frisch hergestellter	entfärbter	
1	50,40 · 10 <sup>-5</sup>	52,44 · 10 <sup>-5</sup>	4,0
2	58,57	67,79	15,8
3	41,66	49,93	19,9
4	38,37	46,14	20,3
5	43,10	52,44	21,7
6	43,55	53,80	23,5
7	38,89	48,01	26,0
8	36,37	46,10	26,7
9	36,41	46,39	27,4
10	38,02	48,53	27,6
11	38,92	50,22	29,0
12	38,37	49,65	29,4
13	37,41	48,39	29,4
14	36,60	47,36	29,4
15	40,72	53,04	30,3
16	38,37	68,09	64,6

Optische Beobachtungen zeigen, daß während der andauernden Bestrahlung unserer Silbersole mit ultraviolettem Lichte



der TYNDALL-Kegel bald verschwindet; weitere Bestrahlung (6- bis 7-stündige) bewirkt in dem schon längst entfärbten Sol ein neues Auftreten von Ultramikronen, wobei die Lösung deutlich diejenige Braunfärbung annimmt, welche den Anfang der Bildung der kolloiden Phase kurz nach dem Zufügen des Reduktionsmittels zum Reduktionsgemisch anzugeben pflegt.

Aus den Resultaten der Leitfähigkeitsmessungen ist ersichtlich, daß die Leitfähigkeit der durch die Ultraviolettstrahlung entfärbten Sole wächst (Tabelle 5).

Die Leitfähigkeit also der  $\text{Ag}_P$ -Silbersole, welche nach demselben Verfahren hergestellt und während derselben Zeitdauer von 30 Minuten durch Ultraviolettstrahlen entfärbt wurden, wächst in sehr ungleichmäßigem Grade, nämlich von 4% bis 60%; ebenso verändert sich die Leitfähigkeit frisch hergestellter Silbersole ziemlich stark:

Sie wurde für 18  $\text{Ag}_P$ -Sole zwischen  $26,39 \cdot 10^{-5}$  und  $58,57 \cdot 10^{-5}$  gefunden;  
für mehrere  $\text{Ag}_{FP}$  „ „ „  $14,13 \cdot 10^{-5}$  „  $64,65 \cdot 10^{-5}$  „

es zeigt sich hier also Ähnliches, wie bei der Viskosität der betreffenden Sole.

Eine andauernde Bestrahlung dieser Sole beeinflusst auffallend den Wert ihrer Leitfähigkeit, welcher in einem ziemlich hohen Maße abnimmt, wie es aus der Zusammenstellung der Resultate in Tabelle 6 ersichtlich ist.

Tabelle 6.

Hydrosol	Belichtungszeit in Minuten	Leitfähigkeit der Hydrosole		Differenz in %
		nicht bestrahlter	entfärbter	
d $\text{Ag}_P$ 6-tägiges	105'	$58,49 \cdot 10^{-5}$	$34,40 \cdot 10^{-5}$	41,2
e $\text{Ag}_P$ 1-tägiges	240'	$26,39 \cdot 10^{-5}$	$20,15 \cdot 10^{-5}$	23,6
d $\text{Ag}_{FP}$ 3-tägiges	240'	$48,65 \cdot 10^{-5}$	$7,72 \cdot 10^{-5}$	84,1
d $\text{Ag}_{FP}$ 5-tägiges	315'	$54,65 \cdot 10^{-5}$	$6,57 \cdot 10^{-5}$	90,1

Die Abnahme der Leitfähigkeit tritt bei den entfärbten Hydrosolen in verschiedenem Maße hervor, doch stets ist sie deutlich im Einklange mit den optischen Beobachtungen und bestätigt ein Zurückdrängen des Ionenzustandes und das damit wiederholte Auftreten des kolloiden Zustandes.

Elektrometrische Bestimmungen des Gehalts an Silberionen in einzeln dargestellten Proben desselben Sols, z. B. des Ag<sub>p</sub>-Sols zeigte, daß von der Gesamtmenge des zum Reduktionsgemisch hinzugefügten Silbers 20% in Ionenform vorhanden war. In den durch Ultraviolettstrahlen entfärbten Hydrosolen wurde nur in einem Falle 100% Silber in Ionengestalt festgestellt, in anderen wurden kleinere Mengen, und zwar bis zu 30% festgestellt. Ein Teil des Silbers muß also in den entfärbten Solen als Komplexeionen oder sogar als Keimzentren vorkommen.

Unsere einleitenden Versuche zur Lichtwirkung auf die Silberkeimsol und ihre Abkömmlinge geben also als Resultat folgendes Bild:

Das ultraviolette Licht beeinflußt das Dispersionsmittel (Wasser) in der Weise, daß es das kolloide Silber auflöst, und zwar desto leichter, je kleinere kolloide Teilchen das gegebene Sol enthält; infolgedessen entfärbt sich das Sol, wobei das Silber teilweise als Ion in die Lösung geht (wachsende Leitfähigkeit, zunehmende Viskosität); bei weiterer Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte werden die soeben gebildeten Silberionen teilweise von neuem reduziert (abnehmende Leitfähigkeit, abermalige Färbung der vorher entfärbten Lösungen).

Alle diese aufeinander folgenden Veränderungen in den verschiedenen, einzeln hergestellten Proben derselben Sole treten nicht in gleichem Maße hervor, was in Anbetracht der Individualität der kolloiden Systeme nicht überraschen darf.

*Posen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Juni 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. September 1928.

#### **Berichtigung.**

In der Arbeit „Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Rutheniums und Osmiums“ von F. KRAUSS und G. SCHRADER [Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 385] hat sich nach der Korrektur ein sinnentstellender Druckfehler eingeschlichen. In der Zusammenfassung auf S. 397 muß der Absatz 3 wie folgt lauten: Die Versuche, Verbindungen der (VIII) Oxyde des Rutheniums und Osmiums herzustellen, wurden fortgesetzt. — Außerdem muß es in der letzten Reihe der Arbeit statt (VII) Oxyden (VIII) Oxyden heißen.





Fig. 1.



Fig. 2.

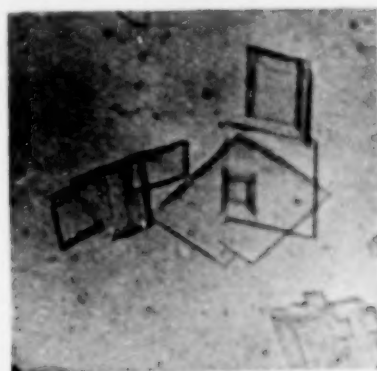


Fig. 3.



Fig. 5.



Fig. 7.



Fig. 10.

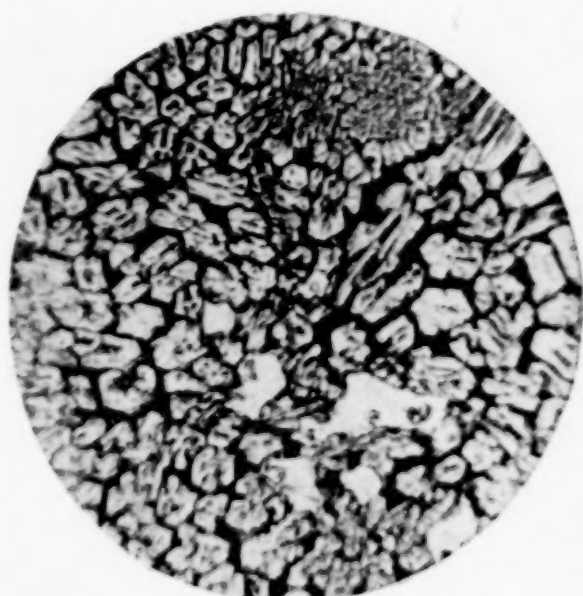


Fig. 14.



Fig. 18.



Fig. 19.

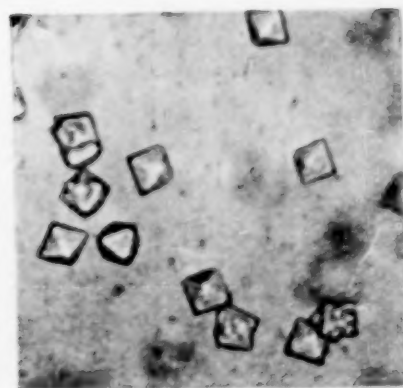


Fig. 20.